Série U
N° d'ordre : 125

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

JEAN KRAFT
Ingénieur-Chimiste

I^re^ THESE : Recherches sur quelques sels d'uranyle : Orthophosphates - orthoarséniates - phosphites - arsénites.

II^e^ THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 8 AVR 1938 Février 1938 devant la Commission d'examen

MM. A. KIRRMANN, *président ;*
R. BONNET, *examinateur ;*
A. CHRÉTIEN, *examinateur.*

IMPRIMERIE HAUSS, STRASBOURG
1938

Série U
N° d'ordre : 125

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

JEAN KRAFT
Ingénieur-Chimiste

I^re^ THESE : Recherches sur quelques sels d'uranyle : Orthophosphates - orthoarséniates - phosphites - arsénites.

II^e^ THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 6 Février 1938 devant la Commission d'examen

MM. A. KIRRMANN, *président;*
R. BONNET, *examinateur;*
A. CHRÉTIEN, *examinateur.*

IMPRIMERIE HAUSS, STRASBOURG
1938

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen:

M. A. DANJON, Professeur d'Astronomie

Doyen honoraire:

M. E. BATAILLON

Professeurs honoraires:

MM. E. CHATTON — E. ESCLANGON — M. FRECHET — H. GAULT — M. GIGNOUX — L. HACKSPILL — E. de MARGERIE — G. RIBAUD — E. TOPSENT — G. VALIRON — H. VILLAT..

Professeurs:

MM.	
P. WEISS	Physique générale
E. ROTHE	Physique du Globe
H. OLLIVIER	Physique générale
C. HOUARD	Botanique
E. TERROINE	Physiologie générale
J. de LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie
R. THIRY	Mécanique rationnelle
G. CERF	Analyse supérieure
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
P. FLAMANT	Calcul différentiel et intégral
E. CORNEC	Chimie générale
P. de BEAUCHAMP	Zoologie et anatomie comparée
L. BOUNOURE	Biologie générale
R. ROMANN	Chimie minérale et chim. physique
G. FOEX	Physique expérimentale
A. KIRRMANN	Chimie organique
H. CHERMEZON	Botanique
H. CARTAN	Mathématiques générales
H. WEISS	Physico-chimie des hydrocarbures
J. LACOSTE	Physique du Globe
G. HUGEL	Chimie du Pétrole
P. A. REMY	Zoologie
R. HOVASSE	Biologie générale
R. BONNET	Physique et chimie biologiques
R. HOCART	Minéralogie

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Maîtres de Conférence:

MM.	
Ch. STAEHLING	Chimie appliquée
J. MARESQUELLE	Botanique
P. SOLEILLET	Physique mathématique
A. CHRETIEN	Chimie minérale
A. ROUSSEL	Mathématiques générales
H. FORESTIER	Chimie
L. NEEL	Physique générale
A. WEIL	Mathématiques
N...,	Physique du Globe

Secrétaire:

M. G. CUVIER

A MONSIEUR ANDRE CHRETIEN

Maître de conférences de Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548006_0062

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS,

Hommage de piété filiale.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie de Strasbourg sous la direction de Monsieur A. Chrétien.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître la profonde reconnaissance que je lui garde tant pour l'accueil si simple et si cordial qu'il m'a réservé dans son laboratoire que pour les précieux conseils et encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Bonnet, Professeur de Physique et Chimie biologiques, pour la bienveillante sympathie qu'il m'a toujours témoignée.

PUBLICATIONS RELATIVES A CE TRAVAIL

A. Chrétien et J. Kraft. — Sur les phosphates d'uranyle. Bull. Soc. Chim. P. V. 3. — 1262 — 1936.

J. Kraft. — Sur les orthoarséniates d'uranyle. Bull. Soc. Chim. P. V. 4. — 622 — 1937. C. R. 206 — 57 — 1938.

A. Chrétien et J. Kraft. — Sur les phosphites d'uranyle. C. R. 204 — 1736 — 1937.

J. Kraft. — Arsénites d'uranyle. Soc. Chim. de France — Réunion à Bâle — juin 1937.

La bibliographie est rassemblée à la fin du mémoire (p. 94).

INTRODUCTION ET GÉNÉRALITÉS

Cette étude se propose de contrôler, étendre ou renouveler nos connaissances sur quelques sels d'uranyle d'acides usuels, vraiment délaissés et fort mal connus en raison des difficultés de manipulation ou d'analyse.

Initialement l'objet du travail était de rechercher une méthode de dosage, rapide et exacte, de l'acide phosphorique et des phosphates par conductimétrie. Après de nombreux essais négatifs utilisant différents réactifs précipitant les phosphates, en particulier sels de calcium et sels de plomb, nous nous sommes arrêtés à l'acétate d'uranyle. Les résultats imprévus rencontrés dans le cas de l'acide phosphorique nous ont conduit à étendre le domaine de nos recherches afin de préciser les conditions de formation des composés trouvés, leur formule et leurs propriétés essentielles.

L'étude des phosphates d'uranyle nous a amené à celle des arséniates, puis à celle des phosphites et des arsénites d'uranyle.

Nos recherches portent sur les produits formés par action de l'acétate d'uranyle sur les acides orthophosphorique, orthoarsénique, phosphoreux, arsénieux et sur les sels de ces acides solubles dans l'eau ou dans l'acide acétique. Le mélange des deux réactifs entraîne presque toujours une précipitation immédiate que l'on suit d'une manière systématique par des mesures de conductibilité électrique. Les indications données par les courbes de conductibilité, quant à la nature des précipités, sont tou-

jours soumises à l'épreuve d'analyses. Mais les précipités sont souvent gélatineux, parfois même visqueux. Leur séparation par les méthodes usuelles est très pénible, leur lavage pratiquement impossible. La centrifugation à grande vitesse (4.000 à 6.000 tours par minute) permet d'arriver à des produits bien définis.(*) La perfection du lavage est toujours contrôlée par voie chimique ou même physique.

Ainsi donc le véritable critérium de ce travail est l'analyse chimique. L'emploi préalable d'une méthode physique permet de restreindre le nombre des analyses dont les résultats recoupent les indications données par les courbes de conductibilité.

Remarque. — Les mesures de conductibilité, les précipitations et les séparations de sels se font, sauf indication contraire, à la température ordinaire : 18°. Les petits volumes de réactifs sont ajoutés à l'aide d'une microburette graduée au 1/100 cm^3.

La résistance des solutions est mesurée, en valeur relative, à l'aide d'un pont de Kohlrausch qui présente les caractéristiques suivantes :

La résistance de comparaison comprend 9 résistances de 100 ohms, 9 résistances de 10 ohms, 9 résistances de 1 ohm et un fil de curseur de 1 ohm (étendue des mesures de 0,01 ohm à 1 mégohm). Ces résistances sont bobinées sans self, ni capacité et commutées à l'aide de balais équilibrés. Les bras de proportion permettent de réaliser les rapports : 0,01 — 0,1 — 1 — 10 — 100. Cependant les mesures sont faites en utilisant le rapport 1 qui est le plus favorable.

La cellule à résistance liquide est toujours la même. Elle est constituée simplement par un vase « becher »

*) M. le professeur Kirrmann a mis à notre disposition, d'une manière constante, la centrifugeuse du laboratoire de Chimie organique. Je le prie de trouver ici l'expression de mes remercîments.

de 250 cm^3 qui porte à sa partie inférieure deux électrodes de platine verticales (surface 1 cm^2) dont les tiges, soudées au verre, viennent plonger dans des contacts à mercure.

La position relative des deux électrodes est rigoureusement fixe. La cellule se lave très facilement.

Il est possible, à l'aide d'une seule cellule, d'utiliser toujours le même bras de proportion pour le pont, en faisant varier la dilution initiale de la solution.

On utilise comme source de courant alternatif une lampe au néon — Philips Crucia — branchée entre le secteur à 110 volts et le pont. La deuxième borne du secteur est reliée directement à la deuxième borne d'alimentation du pont. Le courant ainsi produit a une fréquence audible relativement pure.

La détection du courant dans le pont se fait à l'aide d'un casque téléphonique sensible.

L'ensemble du montage permet de réaliser l'équilibre du pont avec suppression pratiquement complète du son, ce qui rend les mesures faciles et sûres; il est cependant avantageux de platiner les électrodes.

Remarque. — Nous n'avons pas cru devoir reproduire les généralités devenues classiques sur la méthode conductimétrique, au champ d'action si étendu, qui a fait l'objet de si nombreuses publications, et dont l'usage est très répandu dans les laboratoires (science pure et industrie). Un travail récent de Henny (1) en donne d'ailleurs une bonne monographie. Nous avons de même laissé de côté toutes considérations sur le pont de Kohlrausch dont la bibliographie est déjà très fournie. Bornons-nous à citer les publications les plus récentes.

Etudes théoriques : Ender (2), Acree (3), Livingstone et Morgan (4), Jones (5), Shedlowsky (6), Harms (7).

Montages modernes : Pfleiderer (8), Thiessen (9), Lange (10), Lasseur et collaborateurs (11).

CHAPITRE PREMIER

ORTHOPHOSPHATES D'URANYLE (*)

Les orthophosphates d'uranyle ont fait l'objet d'études antérieures assez nombreuses, la plupart anciennes. Deux sels simples sont signalés : l'orthophosphate biacide $(PO^4H^2)^2UO^2,3H^2O$ (Werther) (12) et l'orthophosphate monoacide PO^4HUO^2, pour lequel on a fait intervenir des hydrates variés : 6,5 — 4 — 2,5 — 1,5 H^2O (Werther) (12), (Lienau) (13). De plus, des sels doubles sont plus ou moins bien connus. La plupart correspondent à la formule PO^4MUO^2 (M, métal monovalent), mais certains se rapportent à la formule $(PO^4)^2M^4UO^2$.

Si l'on cherche à coordonner nos connaissances sur tous ces sels, on voit que la question reste très obscure. Les préparations données, pour un même composé, sont souvent contradictoires; elles ne sont jamais simples et directes. Les travaux modernes n'apportent qu'une contribution très insuffisante à la connaissance des orthophosphates d'uranyle. Ils se rapportent au dosage de l'ion PO^4 et ne traitent pas la question des formules des composés. Les conclusions antérieures sont admises sans vérification bien qu'elles soient souvent des plus discutables.

Nous avons repris l'étude des orthophosphates d'uranyle en nous efforçant de la rendre systématique.

(*) Les recherches faisant l'objet de ce chapitre sont en cours de publication, en commun avec M. A. Chrétien, au Bulletin de la Société Chimique de France.

Dans ce but, nous avons recherché tous les produits formés par action de l'acétate d'uranyle sur l'acide orthophosphorique, ou sur quelques orthophosphates mono, bi et trimétalliques, en solution dans l'eau.

ORTHOPHOSPHATE NEUTRE D'URANYLE

On suit la variation de résistance d'une solution d'acétate d'uranyle additionnée progressivement d'une solution d'acide orthophosphorique. La résistance s'élève, d'abord lentement, puis très rapidement, atteint un maximum et s'abaisse brutalement; la figure 1 reproduit

Fig. 1.

l'un des diagrammes obtenus. L'allure des courbes et l'abscisse du maximum sont indépendantes de la dilution. Un précipité jaune apparaît dès le début de l'addition. Le maximum de résistance correspond toujours à l'addition de 2 mol. g. d'acide orthophosphorique à 3 mol. g.

d'acétate d'uranyle; de plus, il marque la fin de la précipitation. Ce fait, confirmé par de nombreuses expériences, peut être interprété en faveur de la formation d'un composé renfermant 2 groupements PO^4 pour 3 groupements UO^2.

Les essais définitifs utilisent des solutions d'acétate d'uranyle dont la concentration s'étend de 125 à 600 mg. UO^2 p. 100 g. d'eau. Les nombres obtenus pour le rapport UO^2/PO^4, relatif au maximum de résistance, sont toujours très voisins de 4,26, nombre théorique pour le rapport $3UO^2/2PO^4$:

mg. UO^2 p. 100 g. H^2O	$\frac{UO^2}{PO^4}$
127,3	4,25
145,5	4,24
262,8	4,29
291,1	4,24
310,0	4,24
407,6	4,30

Le réactif est une solution d'acide orthophosphorique à 3 p. 100. Le volume d'acide ajouté au moment où la résistance maximum est atteinte ne dépasse jamais 5 cm^3. L'emploi d'une solution phosphorique relativement concentrée permet, étant donné le dispositif expérimental, d'utiliser des concentrations assez élevées en UO^2.

Analyse. — Le précipité formé par addition d'une solution d'acide orthophosphorique à une solution d'acétate d'uranyle est gélatineux et se dépose difficilement. Il est séparé par centrifugation avant la précipitation complète de l'uranyle.

L'analyse est faite avec dosage successif des éléments phosphore et uranium. Pour cela, le précipité est dissous dans l'acide azotique 1/1. Le phosphore est séparé

à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, qui est purifié par dissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation par l'acide azotique. Le phosphomolybdate ainsi obtenu est transformé en phosphate ammoniacomagnésien, et ce dernier donne par calcination du pyrophosphate de magnésium, qui est pesé.

La solution provenant de la séparation de l'acide orthophosphorique est additionnée d'ammoniaque en léger excès, chauffée à ébullition et traitée par du sulfure d'ammonium. Le sulfure d'uranyle qui précipite est transformé par calcination en oxyde vert d'uranium U^3O^8, qui est ensuite réduit par l'hydrogène en oxyde noir UO^2 que l'on pèse.

Voici les nombres concernant les analyses de trois échantillons du précipité :

Tableau I

	Sel mis en œuvre (mg.)	UO^2	PO^4	UO^2/PO^4	UO^2+PO^4
I	580,0	440,0	101,8	4,32	541,8
II	532,1	402,0	94,3	4,26	496,3
III	304,0	247,6	58,0	4,26	305,6

Les analyses s'accordent pour montrer que le précipité renferme 2 groupements PO^4 pour 3 groupements UO^2 (nombre théorique pour le rapport UO^2/PO^4 : 4,263). Ce résultat confirme l'indication donnée par les courbes des conductibilités.

Remarque. — L'uranium ne peut pas être précipité à l'état d'uranate d'ammonium qui retient par adsorption du molybdène et conduit à un nombre trop grand pour le rapport UO^2/PO^4 ainsi que le montrent les nombres suivants :

UO^2 (précipité comme uranate d'ammonium)	PO^4 (précipité comme pyrophosphate de magnésium)	$\frac{UO^2}{PO^4}$
458,9 mg.	93,9 mg.	4,89
469,1	101,1	4,64
483,4	101,8	4,74

Schoep et Steinkhuler (14) ont fait antérieurement une observation analogue.

Hydrate de l'orthophosphate neutre d'uranyle. — Le précipité séparé par centrifugation est humide. Il est séché à 20° en l'étalant en couches minces dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium, relié à une trompe à eau en activité. Son poids reste invariable après une trentaine d'heures. Le sel sec est chauffé à l'étuve à 130° jusqu'à constance de poids. Il perd de l'eau à nouveau. Une nouvelle élévation de température à 160°, puis à 180°, n'entraîne aucune variation de poids. Voici quelques nombres :

Masse de sel sec	Perte de poids à l'étuve	Perte p. 100
0g,7071	0g,0466	6,59
0g,5934	0g,0409	6,89

La perte rapportée à 100 g. de matière est la même si l'on chauffe un produit séché au dessiccateur non évacué.

Les analyses I et II du tableau 1 portent sur des produits séchés au dessiccateur. La différence entre la masse de sel mise en œuvre et la somme $UO^2 + PO^4$ est sensiblement égale, en pourcentage, à la perte de poids subie par le sel à l'étuve, soit : 6,71 p. 100. On voit de plus, d'après l'analyse III, que le produit chauffé à l'étuve donne une somme $UO^2 + PO^4$ égale à la masse mise en œuvre.

Par suite, le composé anhydre renferme uniquement les groupements UO^2 et PO^4. Ce composé ne peut être que l'orthophosphate neutre d'uranyle $(PO^4)^2(UO^2)^3$, qui précipite hydraté (Analyses I et II). Les pertes de poids subies à l'étuve par le sel sec correspondent approximativement à la formule $(PO^4)^2(UO^2)^3,4H^2O$.

A notre connaissance, l'orthophosphate neutre d'uranyle n'a jamais été signalé, ni sous forme anhydre, ni sous forme hydratée. Il est très hygroscopique.

L'hydrate est une poudre jaune, dense. Agitée avec de l'eau, cette poudre donne un liquide qui ne manifeste pas la présence de l'ion uranyle au ferrocyanure de potassium, réaction fort sensible pourtant. La solubilité du sel est donc très faible. Nous avons déterminé son ordre de grandeur par des mesures de conductibilité électrique. Le nombre obtenu pour la température de 25° est 5×10^{-6} mol. g. par litre. La solubilité dans l'eau de l'orthophosphate neutre d'uranyle est donc comparable à celle du chlorure d'argent. Le sel est insoluble dans l'acide acétique, mais il se dissout dans les acides minéraux usuels, même dilués.

La précipitation de l'orthophosphate neutre d'uranyle est encore mise en évidence par la courbe représentant la variation de résistance d'une solution d'acide phosphorique additionnée progressivement d'une solution d'acétate d'uranyle. La fin de cette courbe présente toujours un maximum très arrondi. Le prolongement des deux branches de courbe avoisinant ce maximum détermine un point dont l'abscisse est sensiblement fixe. Il lui correspond, pour le rapport UO^2/PO^4, une valeur voisine de 4,26, nombre théorique relatif au sel $(PO^4)^2(UO^2)^3$. La figure 2 reproduit la partie utile de l'une de ces courbes.

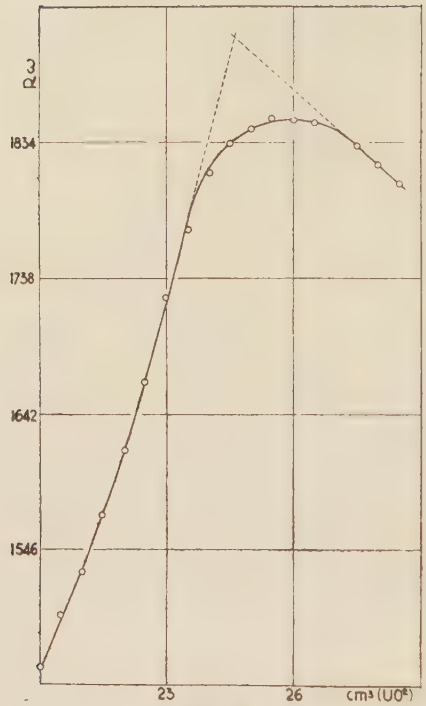

Fig. 2.

Les essais portent sur des masses d'acide phosphorique comprises entre 50 et 230 mg. PO^4 p. 100 g. d'eau. L'abscisse du maximum est pratiquement indépendante de la dilution comme le montrent les nombres suivants :

Masse PO^4 p. 100 g H^2O	$\frac{UO^2}{PO^4}$
58 mg.	4.28
192	4,24
227	4,30

En définitive, l'orthophosphate neutre d'uranyle est mis en évidence par des mesures de conductibilité électrique, soit en partant d'acétate d'uranyle, soit en partant

d'acide phosphorique. Dans les deux cas, des analyses directes confirment l'indication donnée par les mesures physiques.

ORTHOPHOSPHATE D'URANYLE MONOACIDE

Le produit formé au début de l'addition d'une solution d'acétate d'uranyle à une solution d'acide phosphorique présente un aspect tout différent de celui de l'orthophosphate neutre d'uranyle. Il est cristallin et se dépose rapidement, alors que le phosphate neutre d'uranyle est gélatineux et se dépose mal. Sa séparation par filtration et son lavage sont alors faciles.

L'analyse porte sur des produits séchés soit au dessiccateur, soit à l'étuve à 140° jusqu'à poids constant. Voici des nombres :

Masse de précipité	UO^2	PO^4	$\frac{UO^2}{PO^4}$	UO^2+PO^4
(séché à 140°) 308,8 mg.	230	77,9	2,92	307,9
(séché au dessiccateur) 835,4 mg.	530	184,2	2,87	714,3

Le nombre obtenu pour le rapport UO^2/PO^4 est voisin de 2,84, nombre théorique correspondant au sel monoacide PO^4HUO^2. De plus, la somme $UO^2 + PO^4$ est sensiblement égale à la masse de substance anhydre mise en œuvre, quand le sel est préalablement séché à 140°. Par suite, le produit formé au début de la précipitation d'une solution d'acide phosphorique par une solution d'acétate d'uranyle est l'orthophosphate monoacide d'uranyle PO^4HUO^2.

Ce sel précipite hydraté. En effet, séché jusqu'à constance de poids dans un dessiccateur à chlorure de calcium, à la température ordinaire, il subit une perte de poids si on le chauffe à 140° et devient anhydre.

Voici quelques nombres :

Masse de sel sec	Perte de poids à l'étuve	Perte p. 100
379,2 mg.	53,3 mg.	14,05
849,7	121,9	14,35

Le nombre (H^2O, g. p. 100) qui correspond au trihydrate est 12,86, celui relatif au tétrahydrate est 16,44. Il est probable que le composé obtenu est l'hydrate PO^4HUO^2,3,5H^2O, pour lequel le pourcentage de l'eau est 14,7. Cet hydrate n'a pas encore été signalé.

L'orthophosphate monoacide d'uranyle, anhydre ou hydraté, est une poudre cristalline jaune clair. Agité avec de l'eau, à 20°, il donne une solution qui manifeste la présence de l'ion uranyle par la réaction au ferrocyanure. Ce sel acide a donc une solubilité relativement élevée, alors que l'orthophosphate neutre d'uranyle est pratiquement insoluble.

Ainsi donc, au cours de l'addition d'acétate d'uranyle à une solution d'acide phosphorique, la formation de l'orthophosphate monoacide d'uranyle précède celle de l'orthophosphate neutre. D'ailleurs, si l'on considère dans son ensemble la courbe de conductibilité électrique correspondante, on voit que la partie montante de cette courbe est formée de deux branches sensiblement rectilignes raccordées par une très longue courbure. L'abscisse de l'intersection des deux parties rectilignes correspond approximativement à l'addition de 1 mol. g. d'acétate d'uranyle à 1 mol. g. d'acide phosphorique.

La figure 3 représente l'une de ces courbes. L'abscisse de la cassure est indépendante de la dilution et correspond toujours à un rapport UO^2/PO^4, s'écartant peu de 2,81, nombre théorique correspondant au sel PO^4HUO^2. Les essais portent sur des masses d'acide phosphorique comprises entre 50 et 230 mg. PO^4 p. 100 g.

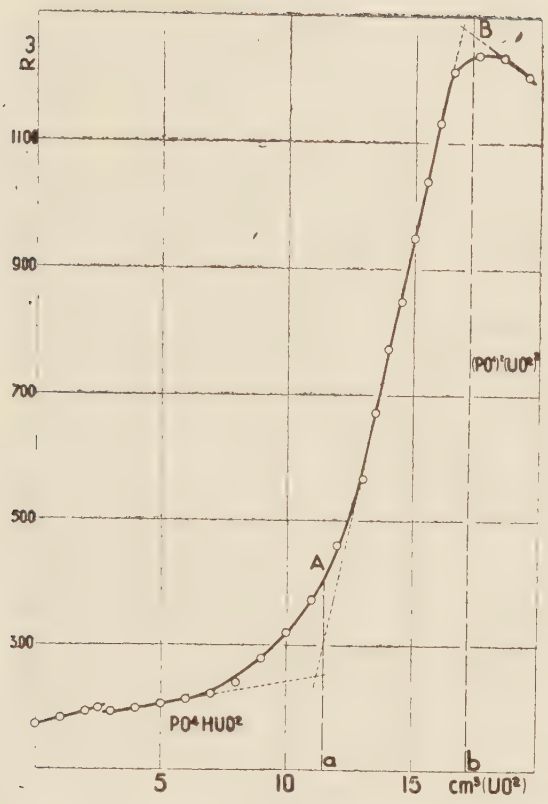

Fig. 3.

d'eau. Les nombres extrêmes trouvés pour le rapport UO^2/PO^4 sont 2,77 et 2,92.

Au total, la courbe des conductibilités électriques d'une solution d'acide phosphorique additionnée d'acétate d'uranyle met en évidence la formation du phosphate neutre d'uranyle $(PO^4)^2(UO^2)^3$ et permet de déceler celle du phosphate acide PO^4HUO^2.

Un mélange d'acide orthophosphorique et d'acétate d'uranyle, avec léger excès d'acide par rapport à 1 UO^2 pour 1 PO^4 est représenté sur la courbe par un point voisin de A. Cet ensemble donne un précipité de phos-

phate monoacide d'uranyle pur. Il en est ainsi pour tous les ensembles dont le point figuratif est à gauche de la droite A a. Par contre, si le point figurant l'ensemble est à droite de la ligne B b, le précipité est le phosphate neutre d'uranyle pur. Enfin, si l'on analyse le précipité donné par un ensemble dont le point figuratif est situé entre A a et B b, on obtient, pour le rapport UO^2/PO^4, un nombre allant de 2,84 à 4,26, à mesure que le point figurant l'ensemble s'éloigne de A a et se rapproche de B b. Le précipité est alors un mélange d'orthophosphate acide et d'orthophosphate neutre d'uranyle.

Ces faits conduisent à penser que la formation de l'orthophosphate neutre d'uranyle est due à l'action de l'acétate d'uranyle sur l'orthophosphate monoacide d'uranyle. L'accroissement rapide de la résistance à partir du point A est alors dû à la formation du sel neutre pratiquement insoluble, alors que la longue courbure en A résulte de la solubilité relativement grande de l'orthophosphate monoacide.

Nous avons vérifié qu'il en est ainsi par l'expérience suivante : une quantité connue d'orthophosphate monoacide d'uranyle est agitée avec de l'eau de manière à obtenir une solution saturée en présence d'un excès de sel. A cet ensemble, on ajoute une solution d'acétate d'uranyle de titre en UO^2 connu. La résistance de la solution s'élève lentement d'abord, puis brutalement, atteint un maximum aigu, puis s'abaisse. Le maximum de résistance correspond à une quantité d'uranyle sensiblement égale à la quantité théoriquement nécessaire pour transformer tout l'orthophosphate monoacide mis en œuvre en orthophosphate neutre. Voici des nombres :

PO^4HUO^2 utilisé	UO^2 nécessaire pour passer au sel neutre	
	théorique	trouvé
255,2 mg.	94,1 mg.	93,8 mg.
366,5	135,1	136,0

Le produit de départ est donc bien acide et la réaction suivante est totale :

$$2PO^4HUO^2 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow (PO^4)^2(UO^2)^3 + 2CH^3CO^2H$$

Remarques. — 1) La solution saturée d'orthophosphate monoacide d'uranyle présente une résistance très faible comparée à celle du sel neutre d'uranyle. Par exemple, dans les mêmes conditions expérimentales (20°), la première atteint 800 ohms et la seconde dépasse 100.000 ohms.

2) Toutes nos expériences ne donnent aucune indication permettant de soupçonner la formation de l'orthophosphate biacide d'uranyle, dont la formule serait $(PO^4H^2)^2UO^2$. Ce sel devrait apparaître dans le cas des solutions très riches en acide phosphorique, donc au début de l'addition d'acétate d'uranyle. Notons cependant que Werther (12) a fait intervenir en 1848 un tel composé qui se serait formé par évaporation lente d'une solution de phosphate d'uranyle dans l'acide phosphorique dilué. J'ai essayé sans succès de reproduire ce sel en suivant les indications de cet auteur.

COMPLEXES URANYLPHOSPHORIQUES

Dans tout ce qui précède, nous avons négligé les phénomènes rencontrés tout au début de l'addition d'acétate d'uranyle à une solution d'acide orthophosphorique.

On observe, tout d'abord, un précipité qui disparaît par agitation; corrélativement, la résistance de la solution s'élève, ce qui dénote la formation d'ions complexes. Puis un précipité cristallin d'orthophosphate monoacide d'uranyle se forme. La courbe de résistance, toujours montante, présente dans cette région un crochet (Fig. 3).

Ce crochet apparaît toujours, mais il ne présente pas une abscisse fixe, qui correspondrait à un rapport UO^2/PO^4 défini.

Ainsi, l'abscisse du crochet passe de 7,0 à 3,25, puis à 1,25 cm^3 (solution d'acétate d'uranyle donnée) quand la concentration de l'acide orthophosphorique passe de 306,1 à 204,5 et à 102,2 mg. PO^4 p. 100 g. H^2O. Les nombres correspondants pour le rapport UO^2/PO^4 sont : 0,464, 0,322 et 0,24. L'abscisse du crochet est donc d'autant plus voisine de zéro que la dilution est plus grande.

D'autre part, une solution d'acide orthophosphorique additionnée d'une petite quantité d'acétate d'uranyle abandonne par dilution un précipité de phosphate monoacide d'uranyle hydraté.

En solution phosphorique suffisamment concentrée, l'ion UO^{2++} est masqué à ses réactifs usuels, même au ferrocyanure de potassium qui est un réactif très sensible. Mais, par dilution, ces solutions manifestent les réactions de l'ion uranyle.

Enfin, l'orthophosphate neutre d'uranyle, comme l'orthophosphate monoacide, se dissout dans l'acide orthophosphorique.

Tous ces faits s'expliquent par la formation d'un complexe uranylphosphorique soluble, notablement éloigné de l'état parfait, qui se décompose par dilution en abandonnant un précipité d'orthophosphate monoacide d'uranyle hydraté.

Nous avons essayé de déterminer la formule de ce complexe par des mesures de résistance électrique. Pour cela, du phosphate neutre d'uranyle est introduit progressivement et en quantité connue dans une solution d'acide orthophosphorique placée dans un thermostat à 25°. Il se dissout et la résistance de la solution s'élève

d'abord lentement, ce qui s'accorde avec l'intervention d'un complexe. Puis un précipité cristallin apparaît. L'analyse montre que ce précipité est de l'orthophosphate monoacide d'uranyle pur. Pendant la précipitation, la résistance de la solution reste sensiblement constante. Tout se passe comme si le phosphate neutre d'uranyle se transformait en phosphate monoacide par action de l'acide orthophosphorique.

La quantité d'orthophosphate neutre d'uranyle que l'on peut dissoudre, à température fixée, dans une quantité donnée d'acide orthophosphorique sans provoquer l'apparition d'un précipité d'orthophosphate monoacide dépend essentiellement de la dilution de la solution phosphorique. Elle diminue rapidement à mesure que la dilution augmente.

L'ion UO^{2++} n'est plus masqué au ferrocyanure bien avant l'apparition du précipité de phosphate acide. Enfin, si l'on opère en solution phosphorique concentrée (5N environ), les variations de résistance sont trop faibles pour permettre d'en tirer des conclusions sûres.

Ces faits excluent la possibilité de déterminer la formule du complexe uranylphosphorique par les courbes représentant la variation de résistance d'une solution phosphorique en fonction des masses de phosphate neutre d'uranyle dissoutes par cette solution. Mais ils permettent d'affirmer que ce complexe existe, qu'il est très éloigné de l'état parfait et que sa décomposition, par dilution, conduit toujours au phosphate monoacide d'uranyle.

Remarque. — P. Pascal (15) a pu, par des mesures de conductibilité électrique, déterminer la formule des uranylpyrophosphates. La stabilité de ces complexes est notablement plus grande que celle du complexe uranylphosphorique.

ORTHOPHOSPHATE NEUTRE D'URANYLE ET DE CALCIUM

Une solution aqueuse d'orthophosphate monocalcique pur est additionnée d'une solution d'acétate d'uranyle. On mesure la résistance de la solution après chaque addition.

Contrairement au cas de l'acide orthophosphorique, un précipité jaune pâle apparaît dès le début. La résistance de la solution s'élève, atteint un maximum, puis s'abaisse. L'abscisse du maximum (fig. 1) qui est déter-

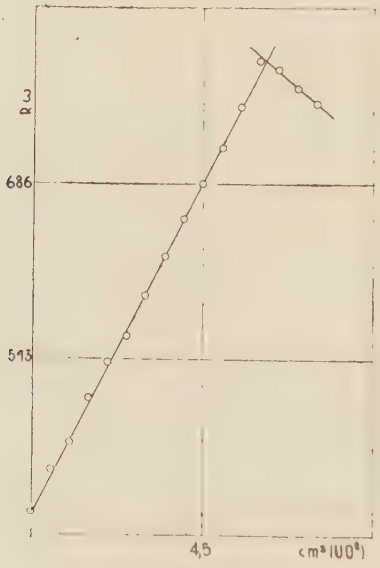

Fig. 4.

minée avec une bonne précision, est indépendante de la dilution et correspond toujours à l'addition de 2 mol. g. d'acétate d'uranyle à 1 mol. g. de phosphate. Elle caractérise donc la formation d'un phosphate d'uranyle qui

renferme 1 groupement PO^4 pour 1 groupement UO^2, comme l'orthophosphate monoacide d'uranyle. Cependant les deux composés ont des caractères bien différents. Celui que nous venons de rencontrer paraît amorphe, ne se sépare que par centrifugation, est pratiquement insoluble. Agité avec de l'eau, il donne une solution qui ne manifeste aucune coloration au ferrocyanure, et qui présente une résistance très élevée. De plus, si l'ensemble formé par la solution et le précipité est additionné d'acétate d'uranyle, la résistance s'abaisse et le précipité ne subit aucune modification. Au contraire, l'orthophosphate monoacide d'uranyle est cristallin, sa solution saturée donne une coloration rouge intense avec le ferrocyanure, et l'addition d'acétate d'uranyle le transforme en orthophosphate neutre, composé insoluble, ce qui entraîne une augmentation rapide de la résistance.

Il est logique de penser que le composé obtenu dans le cas de l'orthophosphate monocalcique diffère du phosphate monoacide d'uranyle par la présence d'un atome de calcium à la place de l'atome d'hydrogène.

Le sel est analysé en vue de voir si ce point de vue est juste.

Une première série d'analyses faites de la manière habituelle (voir p. 14) et portant sur les groupements UO^2 et PO^4 montre, en accord avec l'indication de la courbe de conductibilité, que le composé renferme bien 1 groupement UO^2 pour 1 groupement PO^4. Le produit est séché à 160° jusqu'à poids constant afin de le rendre anhydre. Voici des nombres :

Masse de sel mise en œuvre	UO^2	PO^4	$\frac{UO^2}{PO^4}$	UO^2+PO^4	$\triangle$ p. 100
492,0 mg.	341,1	120,1	2,84	461,2	6,28
981,4	685,0	236,7	2,89	921,7	6,08

La somme $UO^2 + PO^4$ est inférieure à la masse de produit anhydre mise en œuvre et la différence rapportée à 100 g. de matière, $\triangle$, est constante aux erreurs d'expérience près.

D'autre part, la présence du calcium dans le précipité est mise en évidence par ses réactions caractéristiques. Enfin, le pourcentage de l'élément calcium dans le sel mixte $(PO^4UO^2)^2Ca$ est égal à 5,20, nombre voisin de la différence mise en évidence par les analyses précédentes.

Tous ces faits militent en faveur de l'existence de l'orthophosphate neutre d'uranyle monocalcique $(PO^4UO^2)^2Ca$. Nous nous sommes assuré de l'existence de ce composé en dosant le calcium.

La précipitation du calcium à l'état d'oxalate, méthode usuelle, nécessiterait la séparation préalable de l'acide phosphorique et de l'uranium sous forme de phosphomolybdate et d'uranate d'ammonium, précipités très adsorbants. En opérant ainsi, les résultats sont inutilisables et fortement par défaut, même en redissolvant les précipités. A titre d'exemple : une analyse donne 8,6 mg. de calcium, alors que le sel en renferme 51. Il est possible que cet écart considérable soit dû à la formation d'un uranate double d'ammonium et de calcium.

Dosage indirect du calcium. — On part d'une solution d'orthophosphate monocalcique pur, de titre connu en phosphore et en calcium. Elle est additionnée d'un excès d'acétate d'uranyle, de manière à précipiter complètement le phosphore. Après séparation du précipité, le calcium est dosé dans la solution mère par manganimétrie en passant par le précipité d'oxalate.

Une analyse, que l'on peut considérer comme typique, donne 1,2 mg. de calcium dans la solution mère, alors que la solution initiale en renferme 22,7 mg. Le calcium

présent dans la solution de phosphate monocalcique est donc précipité par l'acétate d'uranyle à l'état de phosphate d'uranyle et de calcium, mais la réaction n'est pas absolument complète :

$$(PO^4H^2)^2Ca + 2(CH^3CO^2)^2UO^2 \rightleftarrows (PO^4UO^2)^2Ca + 4CH^3CO^2H$$

L'addition d'un excès d'ions calcium, sous forme d'acétate, doit rendre cette réaction totale. Il en est bien ainsi. Une solution d'orthophosphate monocalcique de titre connu est additionnée d'une solution titrée d'acétate de calcium, en quantité connue. De l'acétate d'uranyle est ajouté jusqu'à précipitation complète du phosphate. Dans ces conditions, la totalité du calcium introduit comme phosphate monocalcique passe dans le précipité. Voici seulement les nombres relatifs à une analyse :

Avant précipitation :

Ca de l'acétate	Ca du phosphate	Ca total
34,9 mg.	68,1	103,0

Après précipitation :

Ca de la solution	Ca du précipité
34,5	68,4

L'action de l'acétate d'uranyle sur le phosphate monocalcique conduit donc, par une réaction de simple précipitation à un phosphate double neutre d'uranyle et de calcium de formule $(PO^4UO^2)^2Ca$. Ce composé est connu comme espèce minéralogique. Suivant son état d'hydratation, c'est *l'Austénite* ($12H^2O$) ou *la Bassetite* ($8H^2O$). D'autre part, il a été préparé par action du nitrate d'uranyle sur des solutions acides de phosphate de calcium (Bergmann) (16), (Fairchild) (17). Dans les deux cas, les auteurs estiment que la présence d'un excès d'acide est indispensable pour l'obtenir à l'état pur. Nous venons de voir que ce n'est pas le cas avec l'acétate d'uranyle.

Le phosphate d'uranyle et de calcium précipite hydraté. En effet, séché au dessiccateur à chlorure de calcium jusqu'à constance de poids, il subit par chauffage à l'étuve une perte de poids. A 150°, il est anhydre. Cette perte est toujours très voisine de 9,39 p. 100, nombre qui correspondrait à l'hydrate $(PO^4UO^2)^2Ca\,1{,}5H^2O$. Le sel est très hygroscopique.

ORTHOPHOSPHATE NEUTRE D'URANYLE ET D'AMMONIUM

L'orthophosphate neutre d'uranyle et de calcium se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. Si cette solution est additionnée d'ammoniaque, un précipité jaune gélatineux se produit. On le sépare par centrifugation. L'analyse montre que la solution mère ne renferme ni phosphore, ni uranium. Mais elle contient la totalité du calcium. Voici un exemple :

1 g, 2670 d'orthophosphate neutre d'uranyle et de calcium, correspondant à 65,9 mg. Ca, donne après dissolution dans l'acide chlorhydrique, puis précipitation par l'ammoniaque, une solution mère renfermant 65,3 mg. Ca. Comme le précipité formé par l'ammoniaque renferme tout le phosphore et tout l'uranium mis en œuvre, et que le calcium est passé intégralement dans la solution mère, il y a eu nécessairement substitution de 2 groupements NH^4 à 1 atome de calcium, avec formation de l'orthophosphate neutre d'uranyle et d'ammonium.

La substitution de l'ammonium au calcium dans l'orthophosphate neutre $(PO^4UO^2)^2Ca$ est quantitative et permet un dosage facile et exact du calcium dans ce sel. Elle revient à la réaction suivante, qui est assez inattendue, alors que l'on pourrait penser à une simple

reprécipitation du sel $(PO^4UO^2)Ca$ après neutralisation de l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque :

$$(PO^4UO^2)^2Ca + 2ClNH^4 \rightarrow 2PO^4UO^2NH^4 + Cl^2Ca$$

Un phénomène analogue à celui que nous venons de décrire a été observé par Lienau (13) : déplacement du potassium dans le sel PO^4UO^2K par l'ammonium.

L'orthophosphate neutre d'uranyle et d'ammonium $PO^4NH^4UO^2$ précipite hydraté. Lienau (13) l'a obtenu dès 1898 sous forme de trihydrate, par action d'une solution d'azotate d'uranyle sur une solution légèrement azotique d'orthophosphate d'ammonium biacide. Tout dernièrement, Palmqvist (18) a utilisé le même composé, qu'il obtient cristallisé, pour le dosage de l'acide orthophosphorique.

ORTHOPHOSPHATES NEUTRES D'URANYLE ET DE SODIUM OU DE POTASSIUM

Une solution d'orthophosphate disodique, ou dipotassique, est additionnée progressivement d'une solution d'acétate d'uranyle. Un précipité jaune, gélatineux apparaît aussitôt. La courbe traduisant la variation de résistance de la solution en fonction du volume d'acétate ajouté (Fig. 5) est formée de deux branches pratiquement rectilignes. L'abscisse du point d'intersection correspond à l'addition de 1 mol. g. d'acétate d'uranyle à 1 mol. g. de phosphate. Elle caractérise donc un composé qui renferme 1 groupement PO^4 pour 1 groupement UO^2, comme l'orthophosphate monoacide d'uranyle. Mais le composé obtenu se dépose mal, est pratiquement insoluble, et ne subit aucune modification par action d'un excès d'acétate d'uranyle. Il diffère donc notablement de l'orthophosphate monoacide d'uranyle. Par contre, ce composé

Fig. 5.

se comporte d'une manière étroitement analogue à celle de l'orthophosphate neutre d'uranyle et de calcium, dont la formation a été bien établie précédemment. (Voir p. 26.) Le produit est donc un orthophosphate neutre double de formule PO^4UO^2Na ou PO^4UO^2K, à l'eau d'hydratation près.

Si au lieu de partir des orthophosphates di, on utilise les orthophosphates mono, ou même trisodique, et tripotassique, les phénomènes observés sont identiques. La courbe des résistances présente toujours une cassure caractérisant un orthophosphate neutre d'uranyle et de sodium, ou de potassium.

D'ailleurs, si l'addition d'acétate d'uranyle à un orthophosphate alcalin conduit réellement à un orthophosphate neutre double, l'une des trois réactions suivantes intervient, suivant le sel considéré :

I
(1) $PO^4H^2M + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow PO^4MUO^2 + 2CH^3CO^2H$
(2) $PO^4HM^2 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow PO^4MUO^2 + CH^3CO^2H + CH^3CO^2M$
(3) $PO^4M^3 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow PO^4MUO^2 + 2CH^3CO^2M$

alors que la formation d'orthophosphate monoacide d'uranyle donnerait les réactions suivantes :

$$PO^4H^2M + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow PO^4HUO^2 + CH^3CO^2H + CH^3CO^2M$$
$$PO^4HM^2 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow PO^4HUO^2 + 2CH^3CO^2M$$

Le phosphate neutre alcalin ne pourrait conduire au phosphate acide d'uranyle PO^4HUO^2, à moins d'envisager une hydrolyse.

D'après les réactions I, la solution mère, après précipitation complète du phosphate, doit renfermer de l'acide acétique dans le cas des phosphates monométalliques (réaction 1), un mélange tampon, acide acétique — acétate alcalin, dans le cas des phosphates dimétalliques (réaction 2), et de l'acétate alcalin pour les phosphates neutres (réaction 3). L'héliantine doit faire apparaître, par suite, suivant les cas une réaction acide, neutre, ou basique. De nombreux essais faits d'une manière comparative ont vérifié cette hypothèse.

En résumé, toutes nos expériences s'accordent pour montrer que l'addition d'acétate d'uranyle à une solution d'orthophosphate soluble (K, Na ou Ca) conduit à un précipité d'orthophosphate neutre double du type PO^4MUO^2 (M, métal monovalent) et non pas de phosphate monoacide PO^4HUO^2. A notre connaissance, les auteurs n'ont jamais pensé à l'intervention de ces phosphates doubles neutres, lors de l'addition simple des deux réactifs. Mais ils admettent la formation de l'orthophosphate monoacide d'uranyle, ce qui explique la diversité étonnante des hydrates qui lui sont attribués. Tout récemment, Anatasiu et Veculescu (19) ont conservé, sans aucune justification, la même hypothèse, dans un mémoire sur le dosage potentiométrique des orthophosphates à l'aide de l'acétate d'uranyle.

DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE DES PHOSPHATES

La courbe des résistances, obtenue par addition d'une solution d'acétate d'uranyle à une solution d'orthophosphate monoacide de sodium, ou de potassium, est toujours formée de deux branches pratiquement rectilignes dont le point d'intersection est bien déterminé. Nous avons vu (p. 31) que cette cassure correspond au phosphate neutre double d'uranyle et de métal monovalent M: PO^4MUO^2, composé toujours pratiquement insoluble, et qu'elle marque la fin de la précipitation de l'ion PO^{4---}.

Les nombres suivants, qui se rapportent à l'orthophosphate disodique montrent que cette cassure est rigoureusement fixe pour une quantité donnée de phosphate comptée en PO^4, quand la dilution varie entre de larges limites. Les nombres groupés dans la troisième colonne représentent les volumes de réactif, proportionnels à la masse de phosphate utilisé. Ils correspondraient à une cassure absolument indépendante de la dilution :

mg. PO^4 p. 100 g. H^2O	Volume d'acétate d'uranyle (cm^3)	
	trouvé	calculé
154,8	21,2	21,1
103,2	14,1	14,1
77,4	10,7	10,7
51,6	7,0	7,0
25,8	3,5	3,5
12,9	1,8	1,8

La précipitation par l'acétate d'uranyle des orthophosphates monoacides de sodium ou de potassium, ainsi que celle des orthophosphates biacides de sodium, potassium, ou calcium, présente les caractères suivants : formation d'un précipité pratiquement insoluble, réaction rapide et totale, courbe de résistance à cassure fixe et bien déterminée. Elle a donc les caractères nécessaires

pour permettre un bon dosage conductimétrique. Les précautions habituelles sont à prendre, en particulier une bonne agitation est indispensable, et l'établissement de l'équilibre doit être vérifié avant une nouvelle addition de réactif.

Il est bon d'ajouter à la solution de phosphate une petite quantité de chlorure de sodium (1/2 cm^3 d'une solution à 5 p. 100). Cette addition atténue les variations de résistance au cours de la réaction, ce qui facilite les mesures en ramenant les résistances dans l'intervalle le plus convenable pour l'appareil utilisé. De plus, l'équilibre paraît s'établir plus rapidement.

Partant de là, nous avons mis au point une méthode de dosage conductimétrique des phosphates, basée sur la précipitation de l'ion PO^{4---} à l'état de phosphate double d'uranyle et de métal alcalin. Le mode opératoire suit les prescriptions indiquées par Dutoit (20) dans son mémoire classique sur la volumétrie physico-chimique. Le réactif précipitant est une solution titrée d'acétate d'uranyle (30 à 35 g. par litre).

On peut déterminer le titre absolu de cette solution par un dosage d'uranium. La quantité de phosphate, comptée en PO^4 présente dans le produit utilisé, s'obtiendrait alors en multipliant par le titre le volume d'acétate d'uranyle correspondant à la cassure, et en divisant le produit ainsi obtenu par 2,84, nombre correspondant au rapport $1UO^2/1PO^4$. Mais il est préférable de déterminer le titre du réactif par rapport à la méthode. Pour cela, on prépare une solution d'orthophosphate disodique pur, de titre en PO^4 connu par dosage gravimétrique, et on détermine celui de la solution d'acétate d'uranyle par conductimétrie, à l'aide de la solution de phosphate titrée. On obtient ainsi un facteur qui représente la quantité de PO^4 en mg. correspondant à 1 cm^3 de la solution titrée d'uranyle.

Dans le cas des orthophosphates biacides (sodium, potassium, ou calcium), la cassure est légèrement déplacée vers les abscisses croissantes. Il en résulte des résultats trop élevés. Ce n'est jamais le cas avec les orthophosphates dimétalliques, or les deux réactions ne diffèrent que par la présence ou l'absence d'acétate; on a, par exemple, avec le sodium :

$PO^4HNa^2 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow PO^4NaUO^2 + CH^3CO^2H + CH^3CO^2Na$

$PO^4H^2Na + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow PO^4NaUO^2 + 2CH^3CO^2H$

D'où l'idée d'attribuer à l'absence d'acétate l'erreur par excès observée avec les orthophosphates biacides. De fait, l'addition de petites quantités d'acétate de sodium aux solutions de phosphates biacides permet des dosages conductimétriques exacts, comme le montrent les nombres suivants relatifs au phosphate monosodique :

mg. PO^4 p. 100 g. H^2O	cm^3 d'acétate d'uranyle sans acétate	av. acétate	PO^4 trouvé sans acétate	av. acétate
27,7	4,00	3,80	29,2	27,8
55,4	7,88	7,61	57,4	55,0
111,2	15,8	15,1	115,3	111,0

On opère en présence de 0,5 à 1 cm^3 d'une solution d'acétate de sodium à 5 p. 100.

Remarques. — 1) L'allure de la courbe reste la même si l'on opère ou non en présence d'acétate de sodium. Il est donc probable que le déplacement de la cassure, en l'absence d'acétate de sodium, soit dû à une légère adsorption de l'acétate d'uranyle par le précipité de phosphate double produit.

2) Comme dans la plupart des dosages conductimétriques avec précipitation, le début de la courbe n'est pas linéaire. Ce fait ne se répercute en aucune manière sur le résultat du dosage, puisque seuls les derniers points déterminent la cassure.

Voici quelques indications numériques :

Les essais portent sur des masses variant de 10 à 140 mg. PO^4 p. 100 g H^2O. Les volumes de réactifs nécessaires sont compris entre 3 et 20 cm^3. La burette utilisée est graduée au 1/20 cm^3, on apprécie facilement le 1/40. Chaque addition de réactif est, suivant les cas, 1, 0,5 ou 0,25 cm^3. La précipitation est généralement terminée en 1 à 2 minutes, sauf dans le cas du phosphate monocalcique où l'équilibre met 3 à 5 minutes pour s'établir. La durée moyenne d'un bon dosage est de 30 à 45 minutes.

L'erreur absolue maximum commise sur l'abscisse de la cassure est de 1/20 cm^3. Elle est pratiquement indépendante de la dilution. Ainsi, si l'on part de 70 mg. de PO^4 (quantité utilisée en général), il lui correspond un volume de 10,0 cm^3 de réactif, et l'erreur commise sur le dosage est environ de 1/300.

Remarques. — 1) La solubilité dans l'eau de l'acétate d'uranyle au voisinage de la température ordinaire n'est pas très élevée (à 17° : 7,73 g. p. 100). Afin de conserver une valeur convenable pour le rapport de la concentration du phosphate à celle du réactif, il est nécessaire d'utiliser une solution de phosphate diluée. On se trouve dans les conditions les plus favorables en prenant une concentration du phosphate allant de 50 à 90 mg. PO^4 p. 100 g. H^2O.

2) La cassure est, comme on le sait, d'autant mieux déterminée que l'angle qui lui correspond est plus aigu. L'inclinaison de la branche de courbe relative à l'addition d'un excès d'acétate d'uranyle varie beaucoup, toutes autres choses maintenues fixes, avec la concentration de l'acétate de sodium. L'angle des deux droites croît quand cette concentration augmente. Il existe, par suite, un domaine de concentration optimum pour l'acétate.

Ainsi, la quantité la plus favorable d'acétate de sodium est, en moyenne, de 25 mg. p. 100 cm^3 de solution.

Le dosage que nous venons de décrire rappelle la méthode volumétrique connue sous le nom de Pincus, mais ici, la fin de la précipitation du phosphate est décelée par voie physique au lieu d'être perçue par un essai à la touche par l'usage de ferrocyanure de potassium.

La méthode, dite de Pincus (21) qui a été signalée antérieurement par Lecomte (1849) (22), est rapide si on la compare aux dosages gravimétriques des phosphates. Elle a fait l'objet dans les dernières années d'une étude importante en vue d'améliorer sa précision (Lematte et Delacroix) (23). Cependant les inconvénients d'un essai à la touche subsistent et, pour les fortes dilutions, l'erreur relative devient considérable. Ainsi, lorsque la quantité de phosphate comptée en PO^4 tombe au-dessous de 100 mg., l'erreur relative s'élève à 2 ou même 4 p. 100. C'est pourquoi les auteurs se sont souvent efforcés de chercher à supprimer l'essai à la touche. Ainsi, Anatasiu et Velculescu (19) utilisent des mesures potentiométriques, et la fin de la précipitation est marquée par une chute de potentiel. Palmqvist (18) modifie la méthode de manière à obtenir un précipité cristallin d'orthophosphate double d'uranyle et d'ammonium, ce qui permet une séparation facile de ce produit, et, par suite, un dosage précis. Cet auteur indique trois variantes du dosage : pesée directe du sel $PO^4NH^4UO^2,3H^2O$ — calcination de ce sel et pesée à l'état de pyrophosphate d'uranyle — dosage par manganimétrie de l'uranium après réduction en solution sulfurique.

Dans tout ce travail, le sel d'uranyle employé est l'acétate. Il importe de remarquer que les résultats sont notablement différents avec le nitrate. Ainsi, Lienau (13) prépare le sel monoacide PO^4HUO^2 par action du nitrate

d'uranyle sur les phosphates monoalcalins et n'obtient les phosphates neutres doubles qu'avec les phosphates di et trimétalliques, et en présence d'un excès d'acétate alcalin.

D'autre part, nous avons constaté que le dosage conductimétrique devient impossible si le réactif précipitant est le nitrate d'uranyle. Les courbes présentent des cassures dont les abscisses varient avec la dilution et ne correspondent à aucun composé défini.

On peut ramener l'explication de ces faits à une question d'acidité. Dans l'un des cas (acétate d'uranyle) les réactions produisent de l'acide acétique, acide faible; dans l'autre (nitrate d'uranyle), il se produit de l'acide nitrique, acide fort, susceptible de dissoudre les orthophosphates d'uranyle.

Contrairement à ce qui est fait couramment, il importe de distinguer l'acétate d'uranyle du nitrate, quant à la précipitation des orthophosphates solubles.

CHAPITRE II

ORTHOARSENIATES D'URANYLE

Des analogies étroites existent fréquemment entre phosphates et arséniates; ainsi pour ne citer qu'un exemple, la déshydratation et la décomposition par la chaleur des phosphates et arséniates de sodium, ou de potassium, conduit à des résultats tout à fait voisins (Selva) (24). Il était donc indiqué de faire, sur les orthoarséniates d'uranyle, une étude comparable à celle consacrée aux phosphates. Cette étude est conduite de la même manière que la précédente. Elle se rapporte donc à l'action de l'acétate d'uranyle sur l'acide orthoarsénique et sur les arséniates solubles dans l'eau ou dans l'acide acétique.

L'acide arsénique est préparé par oxydation de l'anhydride arsénieux (produit R. P.) par l'acide nitrique fumant. Le réactif est une solution à environ 6 %. Son titre est déterminé par iodométrie. Etant donné le montage expérimental, l'emploi d'une solution assez concentrée permet d'utiliser des concentrations plus fortes en UO^2, et par conséquent d'étendre le domaine d'investigation.

Les arséniates d'uranyle ont été moins étudiés que les phosphates. Werther (12) en 1848 fait intervenir les arséniates mono et biacides $AsO^4HUO^2,4H^2O$ et $(AsO^4H^2)^2UO^2,5H^2O$ par action d'acétate d'uranyle sur l'acide arsénique. Puis Lienau (13) signale deux nouveaux hydrates du sel monoacide : $AsO^4HUO^2,7H^2O$ et

$AsO^4HUO^2,5H^2O$, obtenus par action du nitrate d'uranyle sur les arséniates de sodium et de lithium en présence d'un excès d'acide nitrique. L'auteur spécifie, que dans ces conditions, les sels doubles ne se forment pas. Ceux-ci ne sont connus que pour les sels de potassium, ammonium et calcium et sont préparés par voie indirecte. Ils correspondent à une seule formule générale : AsO^4MUO^2 (M, métal monovalent) Lienau (13), Rimbach (25), Winkler (26), Puller (27).

ORTHOARSENIATE NEUTRE D'URANYLE

On mesure la variation de résistance d'une solution d'acétate d'uranyle additonnée progressivement d'une solution d'acide orthoarsénique. Il se forme dès le début

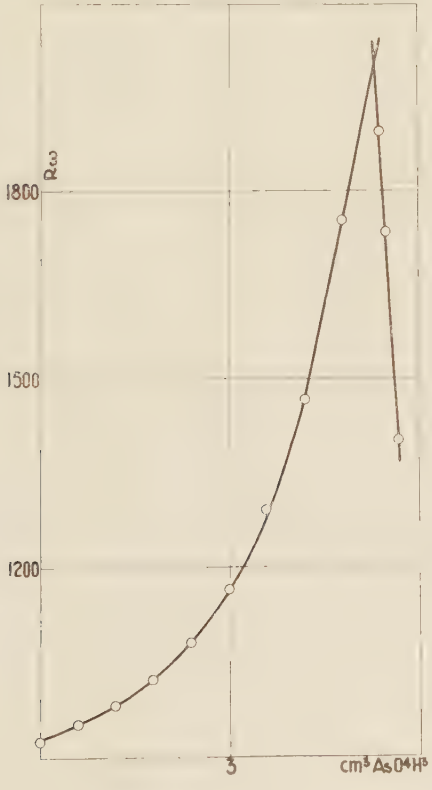

Fig. 6.

un précipité jaune clair. La courbe de résistance présente, comme dans le cas de l'acide phosphorique, un maximum aigu qui marque la fin de la précipitation (fig. 6). Son abscisse correspond toujours, quelle que soit la dilution, à l'addition de 2 mol. g. d'acide orthoarsénique à 3 mol. g. d'acétate d'uranyle. La formation d'un arséniate renfermant 2 groupements AsO^4 pour 3 groupements UO^2 est ainsi caractérisée.

Nos essais portent sur des concentrations d'acétate d'uranyle comprises entre 150 et 800 mg. UO^2 p. 100 g. H^2O. Les nombres obtenus pour le rapport UO^2/AsO^4 relatifs aux maximum de résistance sont toujours très voisins de 2,91, nombre théorique pour le rapport $3UO^2/2AsO^4$.

mg UO^2 p. 100 g H^2O	$\frac{UO^2}{AsO^4}$
793,4	2,86
347,7	2,88
173,3	2,89

Le précipité obtenu dans ces conditions est gélatineux, comme le phosphate neutre d'uranyle, cependant il se dépose beaucoup plus rapidement, et l'on pourrait éventuellement le séparer par filtration et l'obtenir pur, en multipliant les lavages par décantation. Il est préférable et plus rapide de l'isoler par centrifugation et lavages à l'eau successifs.

L'analyse porte à la fois sur les éléments arsenic et uranium. Elle est conduite de la manière suivante. Le précipité est mis en solution dans l'acide chlorhydrique 1/1. On prélève une partie aliquote, sépare l'arsenic à l'état d'arséniomolybdate d'ammonium, et précipite, dans la solution, l'uranium par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium. L'uranium est pesé soit sous forme d'oxyde salin U^3O^8 après calcination du sulfure, soit sous forme

d'oxyde noir UO^2 après réduction de l'oxyde U^3O^8 par l'hydrogène.

Sur un autre prélèvement on dose l'arsenic par la méthode iodométrique en solution chlorhydrique concentrée (Kolthoff) (28).

Dans le cas où l'on veut seulement vérifier la pureté des composés dont la formule est établie, on se contente d'un dosage d'arsenic sur le produit anhydre.

Voici quelques résultats d'analyses relatifs à des produits séparés avant précipitation complète de l'uranyle.

sel mis en œuvre	UO^2	AsO^4	$\frac{UO^2}{AsO^4}$	$UO^2 + AsO^4$
560,1 mg.	409,1	142,4	2,87	551,5
455,2	334,7	114,7	2,918	449,4

Le composé analysé est donc un arséniate d'uranyle renfermant 3 groupements UO^2 pour 2 groupements AsO^4, résultat qui confirme l'indication donnée par les courbes de conductibilité.

Le précipité est séché au dessiccateur à chlorure de calcium, jusqu'à constance de poids, puis chauffé à l'étuve à température progressivement croissante, où il perd de l'eau. A 175° il semble anhydre, car une nouvelle élévation de température à 190° et à 210° n'entraîne aucune variation de poids sensible.

Les analyses précédentes portent sur des produits séchés à 180°. La somme $UO^2 + AsO^4$ se rapproche de la masse de sel mise en œuvre, mais elle lui est toujours inférieure. Le composé analysé renferme donc uniquement les groupements AsO^4 et UO^2 et, par suite, sa formule est $(AsO^4)^2(UO^2)^3$. C'est l'arséniate neutre d'uranyle, qui précipite hydraté.

La différence entre la masse de sel initial séché au dessiccateur et la somme $UO^2 + AsO^4$ est supérieure en pourcentage à la perte de poids subie par le sel à l'étuve.

On trouve, pour les deux échantillons considérés 16,51 et 16,25 alors que la perte à l'étuve atteint seulement 15,36 et 15,65. Par suite, l'arséniate neutre d'uranyle n'est pas absolument anhydre à 175°. D'ailleurs si l'on chauffe à des températures plus élevées, on constate qu'à 230°, le sel subit une nouvelle et importante perte de poids, plus de 4 %. En même temps, il devient jaune brun. Il est donc vraisemblable d'admettre une décomposition du produit par la chaleur, décomposition qui se manifesterait avant que le produit soit complètement anhydre. La formule probable de l'hydrate est $(AsO^4)^2(UO^2)^3$. $12H^2O$ (H^2O g. p. 100 : 16,56), plutôt que $(AsO^4)^2(UO^2)^3$, $11H^2O$ (H^2O g. p. 100 : 15,46), comme semblerait l'indiquer la perte de poids subie à 180°. A notre connaissance, l'arséniate neutre d'uranyle n'a jamais été mentionné comme produit de laboratoire, ni sous forme anhydre, ni sous forme hydratée. C'est une espèce minéralogique : la *Trögerite*, à 12 molécules d'eau.

L'arséniate neutre d'uranyle anhydre ou hydraté est une poudre jaune, dense, pratiquement insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

Sa formation est encore mise en évidence par la courbe représentant la variation de résistance d'une solution d'acide arsénique additionnée progressivement d'une solution d'acétate d'uranyle. La fin de la courbe (fig. 7) présente toujours un maximum aigu, dont l'abscisse est indépendante de la dilution et correspond pour le rapport UO^2/AsO^4 à une valeur voisine de 2,91, nombre théorique pour l'arséniate neutre.

Les essais utilisent des masses d'acide arsénique, comptées en AsO^4, variant entre 60 et 120 mg. p. 100 g. H^2O.

AsO^4	$\frac{UO^2}{AsO^4}$
62,4 mg.	2,84
116,7	2,89

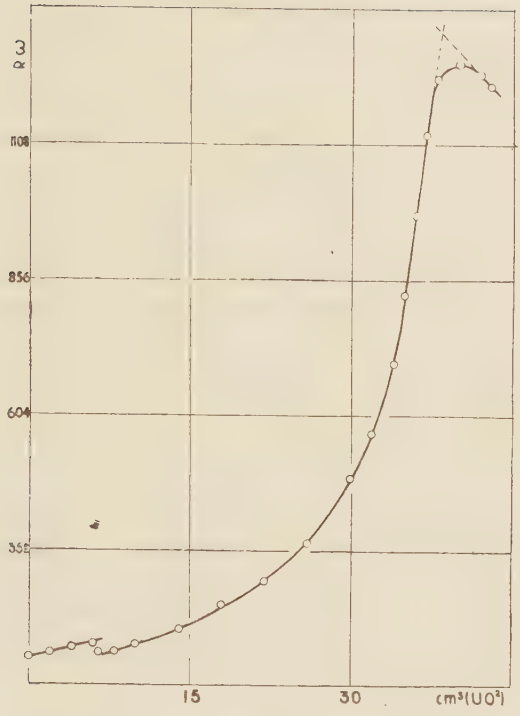

Fig. 7.

ORTHOARSENIATE D'URANYLE MONOACIDE

Contrairement au cas de l'acide phosphorique, on ne constate aucun changement d'aspect du précipité au cours de l'addition d'une solution d'acétate d'uranyle à une solution d'acide arsénique. Nous avons néanmoins, par analogie avec les phosphates d'uranyle, séparé le composé qui apparaît au début de la précipitation. Il est gélatineux et ne se dépose que très lentement. Sa séparation par filtration est extrêmement lente. La centrifugation est nécessaire si l'on veut aboutir au corps pur. L'analyse montre que ce précipité renferme $1UO^2$ pour $1AsO^4$. Le nombre trouvé pour le rapport UO^2/AsO^4 est en

effet 1,97 (nombre théorique : 1,94). Puisque le milieu dans lequel le composé s'est formé ne renferme aucun ion métallique en dehors du cation UO^{2++}, la seule formule possible est AsO^4HUO^2. C'est l'arséniate monoacide d'uranyle.

Ce sel précipite hydraté. Il est séché au dessiccateur jusqu'à poids constant. Chauffé à l'étuve, il subit une perte de poids par départ d'eau, il est anhydre à 140°.

Masse de sel sec	Perte de poids	Perte en %
1,2399 gr.	146,5 mg.	11,81
1,1000	129,2	11,75

Ces nombres correspondent à l'hydrate $AsO^4HUO^2,3H^2O$ dans lequel le pourcentage d'eau est 11,67.

L'arséniate monoacide d'uranyle chauffé à 150°, 160°, 190° ne subit aucune modification. Vers 250°, on observe une nouvelle perte de poids. En même temps, le sel devient verdâtre, la décomposition commence. Anhydre, le sel est fortement hygroscopique.

C'est une poudre jaune à reflet faiblement verdâtre. Il est relativement soluble. Agité en présence d'eau et à la température ordinaire, il donne une solution qui manifeste la présence d'ions uranyle par la réaction au ferrocyanure. Il en est de même si l'on remplace l'eau par une solution d'acide acétique. Dans les acides minéraux, le sel se dissout facilement.

Ainsi donc, la formation de l'arséniate neutre est le terme final de l'action d'une solution d'acétate d'uranyle, sur une solution d'acide orthoarsénique. La précipitation du sel acide AsO^4HUO^2 précède toujours celle du sel $(AsO^4)^2(UO^2)^3$. Remarquons que la courbe de conductibilité correspondante ne permet pas de prévoir la formation de l'arséniate monoacide d'uranyle. La partie

montante de la courbe n'est formée que d'une seule branche non rectiligne, les variations de résistance étant de plus en plus fortes au cours de l'addition d'acétate.

Nous avons séparé la phase solide correspondant à des ensembles, acide arsénique — acétate d'uranyle, de composition très variable.

Le nombre obtenu pour le rapport UO^2/AsO^4 est voisin de 1,94 ou de 2,91, suivant que le mélange initial renferme au plus 1, ou au moins 1,5 mol. g. d'acétate d'uranyle pour 1 mol. g. d'acide arsénique.

Pour ces deux cas extrêmes, le précipité est de l'arséniate monoacide d'uranyle ou de l'arséniate neutre. Dans le cas intermédiaire, où le mélange initial renferme entre 1 et 1,5 mol. g. d'acétate d'uranyle pour 1 mol. g. d'acide arsénique, le rapport UO^2/AsO^4 est compris entre 1,94 et 2,91, et le précipité est un mélange de sel monoacide d'uranyle et de sel neutre. Par suite, la formation du sel neutre provient de l'action de l'acétate d'uranyle sur le sel monoacide suivant la réaction :

$$2AsO^4HUO^2 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow (AsO^4)^2(UO^2)^3 + 2CH^3CO^2H$$

Cette réaction est totale. En effet, une quantité connue d'arséniate monoacide d'uranyle anhydre est traitée par de l'eau. L'addition d'une solution d'acétate d'uranyle de titre connu en UO^2, détermine une augmentation de la résistance de la solution, augmentation d'abord lente, puis rapide. La courbe présente un maximum net, dont l'abscisse correspond à une quantité d'uranyle sensiblement égale à la quantité théoriquement nécessaire pour transformer tout le sel acide mis en œuvre en sel neutre. Le produit final est bien de l'arséniate neutre d'uranyle. Le produit de départ est donc encore acide.

Voici quelques nombres :

AsO^4HUO^2 mis en œuvre	UO^2 théorique	UO^2 trouvé
522,5 mg.	172,0 mg.	170,6 mg.
350,0	115,5	113,4

Remarque. — L'analyse de produits préparés dans des conditions très différentes ne donne jamais pour le rapport UO^2/AsO^4 une valeur nettement inférieure à 1,94, qui correspond à l'arséniate monoacide. De plus, aucune indication dans les courbes de conductibilité ne permet de supposer la formation d'un arséniate biacide dont la formule serait : $(AsO^4H^2)^2(UO^2)$.

Werther (12) en 1848 signale cependant ce composé qu'il aurait obtenu par évaporation d'un mélange d'acétate d'uranyle et d'acide orthoarsénique. Nous avons repris ses expériences, mais sans résultat positif.

COMPLEXES URANYL-ARSENIQUES

Par addition d'acétate d'uranyle à une solution d'acide arsénique, on observe un précipité qui disparaît tout d'abord par agitation. La solution devient jaune et corrélativement la résistance s'élève, ce qui décèle la formation d'un complexe. Puis un précipité stable, amorphe se forme. Nous savons que c'est de l'arséniate d'uranyle monoacide. Son apparition est marquée dans la courbe de résistance par un crochet (fig. 7) plus ou moins accentué suivant les concentrations. L'abscisse de ce crochet n'est pas fixe, elle dépend de la dilution et pour une quantité d'acide arsénique donnée, elle est d'autant plus grande que la dilution est plus faible.

D'autre part, l'addition d'eau à un mélange : acide arsénique - acétate d'uranyle, riche en acide, entraîne la précipitation d'arséniate monoacide d'uranyle.

En milieu acide arsénique suffisamment concentré, l'ion UO^{2++} est masqué à ses réactifs habituels.

Tous les arséniates d'uranyle se dissolvent dans l'acide arsénique. Ces faits s'accordent en faveur de la formation d'un complexe uranyl-arsénique, soluble, très éloigné de l'état parfait et dont la décomposition par dilution entraîne toujours la formation d'arséniate monoacide d'uranyle.

ARSENIATES NEUTRES D'URANYLE ET DE SODIUM, POTASSIUM OU AMMONIUM

Une solution d'arséniate disodique, dipotassique, ou diammonique, est additionnée progressivement d'une solution d'acétate d'uranyle. Un précipité, jaune, gélatineux se forme immédiatement. La courbe représentant la variation de la résistance de la solution en fonction des volumes d'acétate ajoutés (fig. 8) est formée de deux

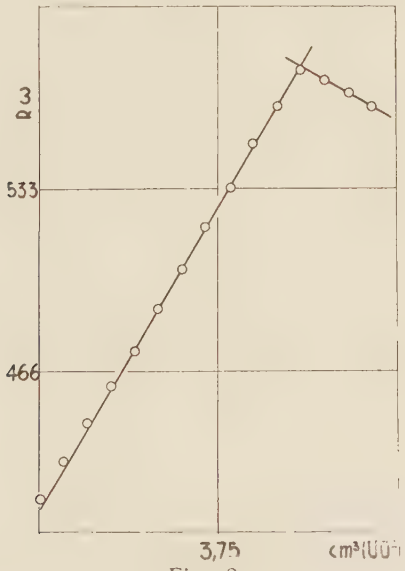

Fig. 8.

branches pratiquement rectilignes. L'abscisse du point d'intersection correspond à l'addition de 1 mol. g. d'acétate d'uranyle, à 1 mol. g. d'arséniate. Elle caractérise donc la formation d'un composé qui renferme 1 groupement AsO^4 pour 1 groupement UO^2, comme l'arséniate monoacide, mais qui, contrairement à ce dernier, est pratiquement insoluble. En effet, sa solution dans l'eau ne donne pas la réaction au ferrocyanure. L'analyse confirme cette conclusion en donnant pour le rapport UO^2/AsO^4 les nombres : 1,92, 1,88, 1,99. Mais elle met également en évidence dans ces précipités, la présence de sodium, potassium ou ammonium. Il en résulte que les composés étudiés ne peuvent être que des arséniates doubles neutres de formule $AsO^4Na(UO^2)$, $AsO^4K(UO^2)$, $AsO^4NH^4(UO^2)$, à l'eau d'hydratation près.

Les phénomènes observés sont identiques si l'on part d'arséniates mono ou trimétalliques.

Une preuve de plus est fournie, par l'expérience suivante : Si l'addition d'acétate d'uranyle à un arséniate alcalin conduit effectivement à un arséniate neutre double, les réactions seront :

$$\text{I.}\begin{cases} AsO^4H^2M + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow AsO^4MUO^2 + 2CH^3CO^2H \\ AsO^4HM^2 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow AsO^4MUO^2 + CH^3CO^2M + CH^3CO^2H \\ AsO^4M^3 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow AsO^4MUO^2 + 2CH^3CO^2M \end{cases}$$

alors que la formation de l'arséniate monoacide d'uranyle nécessiterait les réactions :

$$\text{II.}\begin{cases} AsO^4H^2M + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow AsO^4HUO^2 + CH^3CO^2H + CH^3CO^2M \\ AsO^4HM^2 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow AsO^4HUO^2 + 2CH^3CO^2M \end{cases}$$

On ne voit pas comment l'arséniate neutre pourrait conduire au sel acide, à moins d'envisager une hydrolyse.

D'après les réactions I, la solution mère, après précipitation complète de l'arséniate, doit renfermer de l'acide acétique, dans le cas de l'arséniate diacide, un mélange tampon (acide acétique-acétate alcalin) dans le

cas de l'arséniate monoacide, et de l'acétate alcalin pour l'arséniate neutre; suivant les cas, l'hélianthine doit faire apparaître une réaction acide, neutre, ou basique. Les essais faits d'une manière soigneusement comparative montrent qu'il en est bien ainsi.

Un dernier argument en faveur de la formation des sels doubles neutres découle du fait que le dosage volumétrique de Pincus est applicable aux arséniates. Nous avons vérifié l'exactitude de la méthode et sommes arrivé à des résultats satisfaisants dans le cas des arséniates di et trimétalliques en ne faisant aucune addition à la solution à analyser. Or la méthode de Pincus suppose la formation d'un composé parfaitement insoluble ou plus exactement d'un arséniate dont la solution saturée ne donne point la réaction au ferrocyanure de potassium. Il en résulte qu'à priori on peut affirmer que ce n'est jamais l'arséniate monoacide d'uranyle qui précipite dans ces conditions, car, quoique peu soluble, ce sel l'est cependant suffisamment pour que sa solution donne avec le ferrocyanure, une coloration rouge intense.

Comme par ailleurs, les sels renferment $1UO^2$ pour $1AsO^4$, la seule formule possible est AsO^4MUO^2.

En résumé, toutes nos expériences s'accordent pour montrer que l'addition d'acétate d'uranyle à une solution d'un arséniate soluble (K, Na, NH^4) conduit par une réaction de simple précipitation à un arséniate double d'uranyle AsO^4MUO^2, et non pas à l'arséniate monoacide d'uranyle AsO^4HUO^2 comme beaucoup d'auteurs l'ont admis sans preuve jusqu'à présent.

Tous ces sels doubles sont insolubles dans l'eau.

L'arséniate d'uranyle et de sodium est nouveau.

Signalons également la différence profonde entre l'action de l'acétate d'uranyle et celle du nitrate qui provoque toujours la formation du sel acide. Ici encore

il semble que l'explication du phénomène se ramène à une question d'acidité, les réactions produisant soit de l'acide acétique, soit de l'acide nitrique.

Nous avons vu que l'action de l'acétate d'uranyle sur une solution du sel monoacide AsO^4HUO^2 conduit à la formation de l'arséniate neutre $(AsO^4)^2(UO^2)^3$. Par analogie, nous avons substitué à l'acétate d'uranyle des solutions d'acétates alcalins : sodium et potassium, et suivi la variation de la résistance d'une solution saturée d'arséniate monoacide d'uranyle, avec excès de sel, en fonction des volumes d'acétate alcalin ajoutés. La courbe présente une partie rapidement montante, un maximum aigu, puis une partie descendante. La quantité d'acétate correspondant au maximum est indépendante de la dilution et est sensiblement égale à la quantité théorique, calculée d'après la réaction :

$$AsO^4HUO^2 + CH^3CO^2M \rightarrow AsO^4MUO^2 + CH^3CO^2H$$

A titre d'exemple, voici un nombre : Partant de 820,0 mg. AsO^4HUO^2 anhydre, on trouve 66,1 mg. K au lieu de 68,2 mg. Cette réaction est donc totale et constitue un nouveau mode de préparation des sels doubles.

Dans un but de généralisation, nous avons essayé de préparer de la même manière d'autres sels neutres, en particulier des arséniates doubles d'uranyle et de métal bivalent.

ARSENIATE DOUBLE D'URANYLE ET DE CALCIUM

L'arséniate monoacide de calcium étant insoluble dans l'eau, on le dissout dans l'acide acétique. A cette solution on ajoute un léger excès d'acétate d'uranyle. Un précipité jaune clair, gélatineux, apparaît. Séparé par centrifugation, il est séché au dessiccateur à chlorure de calcium jusqu'à constance de poids, puis analysé.

Qualitativement on y décèle la présence du calcium par ses réactions habituelles (flamme, oxalate).

L'analyse quantitative est simple et directe. Elle est basée sur l'observation suivante : Si à une dissolution chlorhydrique ou nitrique du précipité on ajoute un léger excès d'ammoniaque, il y a formation d'un précipité dont la solution mère ne contient ni uranium, ni arsénic, mais par contre renferme du calcium. En d'autres termes, il y a eu substitution de l'ammonium au calcium avec formation de l'arséniate neutre : $AsO^4(NH^4)UO^2$.

Partant de là, nous élaborons une méthode d'analyse commode. On dissout le précipité dans HCl dilué. La solution est traitée à chaud par l'ammoniaque. L'arséniate d'uranyle et d'ammonium précipite. Il est séparé par centrifugation. Mais il retient encore des quantités non négligeables de calcium par adsorption. Une redissolution dans l'acide chlorhydrique suivie d'une précipitation par l'ammoniaque sont nécessaires pour obtenir le corps pur, sur lequel sont dosés l'uranium et l'arsenic.

Les eaux-mères et les eaux de lavage réunies sont concentrées. Le calcium y est précipité sous forme d'oxalate et dosé par manganimétrie. On trouve :

sel mis en œuvre	UO^2	AsO^4	Ca	$\frac{AsO^4}{Ca}$	$\frac{UO^2}{AsO^4}$	UO^2+AsO^4+Ca
965,2mg	529,5	274,4	40,35	6,80	1,93	844,2
734,9	397,2	211,3	30,57	6,91	1,88	639,1

Or dans le composé : $(AsO^4UO^2)^2Ca$

$$\frac{AsO^4}{Ca} = 6,93 \quad \text{et} \quad \frac{UO^2}{AsO^4} = 1,94$$

Le produit analysé est donc de l'arséniate d'uranyle et de calcium pur.

La substitution du calcium par l'ammonium est quantitative. Elle revient à la réaction inattendue :

$$(AsO^4UO^2)^2Ca + 2ClNH^4 \rightarrow 2AsO^4NH^4UO^2 + Cl^2Ca$$

Rappelons qu'une réaction analogue se rencontre dans le cas du phosphate (p. 30).

L'arséniate d'uranyle et de calcium précipite hydraté. Dans les analyses qui précèdent, la somme $UO^2 + AsO^4 + Ca$ est nettement inférieure à la masse de sel sec mis en œuvre. De plus, chauffé à l'étuve, le sel perd de l'eau. A 180° il est sensiblement anhydre. On trouve pour les pertes de poids les nombres 13,88 et 14,01 qui correspondent à l'hydrate $(AsO^4UO^2)^2Ca\ 8H^2O$ pour lequel le pourcentage de l'eau est 14,38.

Anhydre, le sel est fortement hygroscopique.

L'arséniate d'uranyle et de calcium est connu comme espèce minéralogique. C'est l'*Uranospinite*, de formule $(AsO^4UO^2)^2Ca,8H^2O$. Il a été préparé au laboratoire par Winkler (26) en 1873 par action du nitrate d'uranyle sur un mélange de chaux et d'acide arsénique en excès.

ARSENIATE DE CUIVRE ET D'URANYLE

On l'obtient par action d'acétate d'uranyle sur une solution, dans l'acide acétique dilué, d'arséniate de cuivre pur.

A froid, la solution est d'abord limpide, verte; un précipité apparaît après un temps variable avec la concentration des solutions utilisées. A chaud, la précipitation est immédiate.

L'arséniate double de cuivre et d'uranyle est un produit vert qui se présente sous forme de paillettes soyeuses. Obtenu dans ces conditions, il se dépose bien et sa séparation ne nécessite pas la centrifugation. On filtre sur verre poreux et lave jusqu'à disparition de la réaction au ferrocyanure dans les eaux de lavage,

réaction qui caractérise la présence de l'uranium et du cuivre.

L'analyse est conduite de la même manière que celle de l'arséniate d'uranyle et de calcium. L'action de l'ammoniaque permet d'extraire quantitativement le cuivre du précipité. On opère de la façon suivante : dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué, puis addition d'ammoniaque à chaud. Un précipité jaune clair d'arséniate d'uranyle et d'ammonium apparaît. En même temps, la solution devient bleu intense. On sépare le précipité, et répète l'opération jusqu'à obtention d'une solution mère incolore.

Dans les eaux mères réunies et concentrées, on dose le cuivre par iodométrie ou par électrolyse.

L'uranium et l'arsenic sont dosés à la manière habituelle. Voici les nombres relatifs aux analyses de deux échantillons :

AsO^4	UO^2	Cu	$\frac{AsO^4}{Cu}$	$\frac{UO^2}{AsO^4}$
221,8 mg.	421,4	50,56	4,38	1,90
190,7	371,8	44,3	4,40	1,95

Il résulte de ces analyses que le composé étudié renferme pour 1 groupement AsO^4, 1 groupement UO^2 — nombre théorique 1,94 — et 1 atome de cuivre — nombre théorique 4,37.

Une seule formule est compatible avec ces résultats : $(AsO^4UO^2)^2Cu$.

Le composé est l'arséniate double d'uranyle et de cuivre, qui précipite hydraté. Chauffé à l'étuve, il perd de l'eau. Vers 180° il devient anhydre. Les pertes de poids s'échelonnent de 13,85 à 14,35 g. p. 100. Elles correspondent à l'hydrate à $8H^2O$ — nombre théorique 14,06 p. 100.

L'arséniate de cuivre et d'uranyle est une espèce minéralogique. C'est la *Zeunerite* de formule

$(AsO^4UO^2)^2Cu,8H^2O$. A notre connaissance, il n'a jamais été préparé au laboratoire, ni sous forme anhydre, ni sous forme hydratée.

DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE DES ARSENIATES

La précipitation, par l'acétate d'uranyle, des arséniates alcalins en solution dans l'eau est rapide et conduit à des composés définis de formule AsO^4MUO^2 pratiquement insolubles.

De plus, la résistance des solutions varie linéairement en fonction des volumes d'acétate d'uranyle. Les courbes sont formées de deux droites, dont le point d'intersection, bien déterminé, marque la fin de la précipitation de l'arséniate. Enfin, le volume d'acétate d'uranyle correspondant à la cassure est fixe pour une quantité donnée d'arséniate, quand la dilution varie entre de larges limites.

Le tableau suivant se rapporte à l'arséniate disodique. Les nombres de la troisième colonne représentent les volumes de réactif proportionnels à la masse d'arséniate utilisée. Ils correspondent à une cassure absolument indépendante de la dilution.

mg AsO^4 p. 100 g H^2O	volume d'acétate d'uranyle en cm^3	
	trouvé	calculé
36,48	3,10	3,08
72,97	6,16	6,16
145,9	12,3	12,32
182,4	15,4	15,40
210,1	17,7	17,73

Toutes les conditions essentielles d'un bon dosage conductimétrique sont donc réalisées. Il est possible de doser par conductimétrie un arséniate alcalin, en utilisant comme réactif précipitant une solution d'acétate

d'uranyle. Le titre de cette solution est déterminé par rapport à la méthode à l'aide d'une solution d'arséniate disodique pur de titre en AsO^4 connu. On définit ainsi un facteur qui représente la masse en mg. d'AsO^4 correspondant à 1 cm^3 de réactif.

L'addition de petites quantités de chlorure de sodium (1 cm^3 d'une solution à 1 %) semble accélérer la vitesse de précipitation. Elle facilite aussi le dosage en atténuant les variations de résistance au cours de la réaction.

Avec une bonne agitation, l'équilibre est rapidement atteint. Il est indispensable de s'en assurer avant chaque nouvelle addition de réactif.

Nous voyons donc que la méthode de dosage par conductimétrie mise au point pour les phosphates alcalins est applicable aux arséniates. On opère de la même manière, et l'analogie se poursuit jusque dans les anomalies.

En effet, dans le cas des arséniates biacides, la cassure est déplacée vers les abscisses croissantes et les résultats sont trop forts. Or les réaction ne diffèrent que par la présence ou l'absence d'acétate alcalin :

$$AsO^4HNa^2 + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow AsO^4NaUO^2 + CH^3CO^2Na + CH^3CO^2H$$
$$AsO^4H^2Na + (CH^3CO^2)^2UO^2 \rightarrow AsO^4NaUO^2 + 2CH^3CO^2H$$

D'où l'idée d'attribuer à ce fait la cause de l'erreur. L'addition de petites quantités d'acétate de soude ou de potassium (0,5 à 1^{cc} d'une solution à 10 %) permet un dosage correct, comme le montrent les nombres suivants qui se rapportent à l'arséniate monopotassique.

mg AsO^4 p. 100 g H^2O	Volumes d'acétate d'UO^2		mg AsO^4 trouvés	
	sans acétate	avec acétate	sans acétate	avec acétate
34,54	3,43	3,02	39,1	36,6
61,3	5,72	5,35	65,2	61,27
86,3	7,7	7,55	88,0	86,1
172,7	15,48	15,10	175,9	173,0

L'erreur absolue commise sur l'abscisse de la cassure est de 1/10 à 1/20 de cm^3. Si l'on part, par exemple, de 150 mg. AsO^4, l'erreur relative sera au maximum de 1/200, ce qui constitue une précision satisfaisante.

En résumé, cette étude met en évidence un parallélisme étroit entre phosphates et arséniates d'uranyle, que l'on peut schématiser ainsi : L'action de l'acétate d'uranyle sur l'acide orthoarsénique et les arséniates solubles dans l'eau, ou dans l'acide acétique conduit

dans le cas de l'acide : aux composés AsO^4HUO^2 et $(AsO^4)^2(UO^2)^3$ auxquels correspondent les sels PO^4HUO^2 et $(PO^4)^2(UO^2)^3$;

dans le cas des sels : aux arséniates neutres du type AsO^4MUO^2 analogues aux phosphates PO^4MUO^2.

Enfin, phosphates et arséniates sont dosables par conductimétrie avec une précision comparable.

CHAPITRE III

PHOSPHITE D'URANYLE ET PHOSPHITE D'URANIUM TETRAVALENT

Nos connaissances sur les phosphites d'uranyle se réduisent à très peu de chose. La bibliographie n'indique que deux mémoires.

Rammelsberg (29) en 1867 fait intervenir le corps $(PO^3)^4(UO^2)^3H^6$, $12H^2O$ composé vert qui devrait être un phosphite acide double, sa formule pouvant s'écrire $PO^3H^3,3PO^3HUO^2$.

Rosenheim et Gläser (30) signalent en 1926 trois composés jaunes de formule générale $(PO^3H)^2UO^2M^2$, où M peut être : Na, K, NH^4, obtenus par action d'un sel d'uranyle soluble, sulfate ou nitrate, sur un phosphite alcalin.

Aucun sel simple n'a été signalé jusqu'à présent.

PHOSPHITE NEUTRE D'URANYLE PO^3HUO^2.

Si l'on traite une solution d'acétate d'uranyle par une solution d'acide phosphoreux, ou inversement, on observe la formation d'un précipité jaune volumineux. Nous avons appliqué à l'étude de cette précipitation les méthodes de travail déjà utilisées et décrites pour les phosphates et arséniates d'uranyle.

Dans ce but, on suit la variation de la résistance électrique d'une solution d'acétate d'uranyle en fonction du volume d'acide phosphoreux ajouté. En portant la

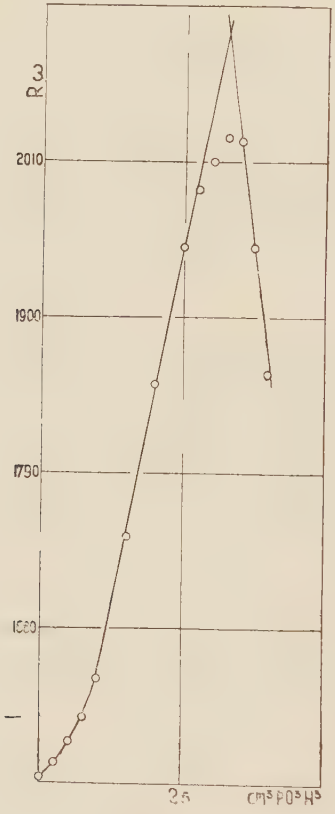

Fig. 9.

résistance en ordonnée, le volume de réactif en abscisse, on obtient une courbe (fig. 9) qui présente un maximum très aigu, marquant la fin de la précipitation. L'abscisse de la cassure est indépendante de la dilution et correspond à l'addition de 1 mol. g. d'acide phosphoreux à 1 mol. g. d'acétate. Dans le tableau suivant, les

masses d'acétate d'uranyle sont exprimées en mg. UO^2 p. 100 g. H^2O. La colonne 2 groupe les valeurs du rapport UO^2/PO^3 relatif au maximum.

mg UO^2	$\frac{UO^2}{PO^3}$
577,4	3,61
349,6	3,40
288,7	3,47
176,5	3,46
113,1	3,50

Ces mesures mettent donc en évidence la formation d'un phosphite d'uranyle qui renferme 1 groupement UO^2 pour 1 groupement PO^3. La valeur théorique pour le rapport $1UO^2/1PO^3$ est 3,418.

Ces essais sont faits à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphoreux cristallisé, dont la pureté est vérifiée par analyse. Ici encore l'emploi d'une solution d'acide phosphoreux, relativement concentrée, 4 p. 100, permet de travailler dans un domaine plus étendu.

A titre de vérification, on fait l'expérience inverse. On mesure la variation de résistance d'une solution d'acide phosphoreux, additionnée progressivement d'acétate d'uranyle. Un précipité apparaît. La résistance s'élève tout d'abord lentement, puis plus rapidement, atteint un maximum et s'abaisse. Les variations ne sont pas linéaires.

Le prolongement des deux branches de courbe avoisinant la cassure détermine un point dont l'abscisse, sensiblement indépendante de la dilution, correspond toujours à l'addition de 1 mol. g. d'acétate d'uranyle à 1 mol g. d'acide, comme le témoignent les nombres suivants :

mg PO^3 p. 100 g H^2O	$\frac{UO^2}{PO^3}$
43,5	3,46
108,3	3,50
166,6	3,40
216,8	3,71

La fig. 10 représente l'une de ces courbes.

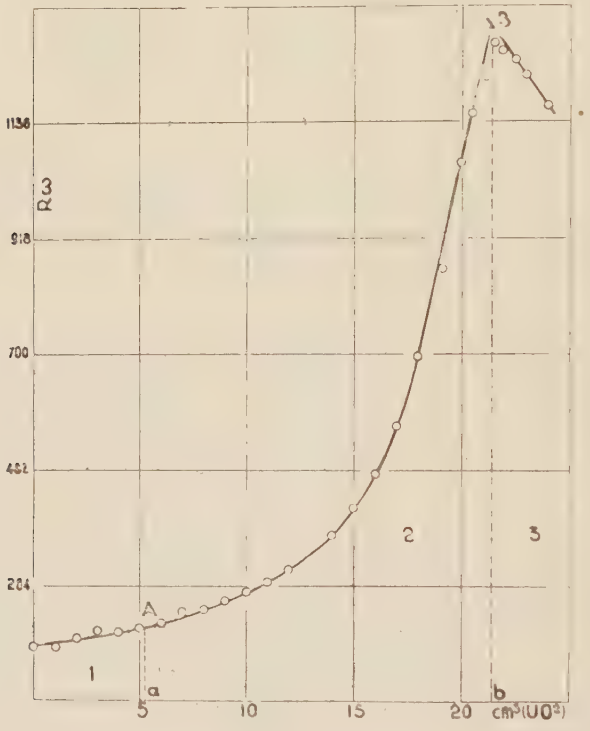

Fig. 10.

Cette expérience caractérise donc, comme la précédente, la formation d'un phosphite insoluble renfermant 1 groupement UO^2 pour 1 groupement PO^3.

Remarque. — Dans les deux cas, la cassure est assez mal déterminée, par suite des fortes variations de résis-

tance au voisinage du point singulier. Les valeurs trouvées pour le rapport UO^2/PO^3 s'éloignent suffisamment de la valeur théorique pour que toute possibilité de dosage précis de l'acide phosphoreux par conductimétrie soit exclue.

Notons aussi que l'équilibre est relativement lent à s'établir. Les mesures sont faites de 5 en 5 minutes.

Analyse. — Le produit obtenu dans ces conditions est un précipité jaune gélatineux. On le sépare après précipitation complète de l'acide phosphoreux, c'est-à-dire lorsque la solution contient un excès d'acétate d'uranyle. Deux centrifugations et lavages à l'eau successifs suffisent pour arriver au corps pur.

L'analyse est faite suivant une méthode utilisée par Rosenheim et Gläser (30) et déjà indiquée par Lienau. Le précipité est mis en solution dans l'acide nitrique fumant. Il est oxydé en phosphate par l'eau régale à la température du bain-marie. La solution est ensuite neutralisée par une solution saturée de carbonate d'ammonium. Le phosphate d'uranyle précipite, mais se redissout par addition d'un excès de carbonate d'ammonium avec formation d'un complexe uranylcarbonique soluble. L'acide phosphorique est alors précipité comme phosphate ammoniacomagnésien. On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et reprécipite par l'ammoniaque en présence de carbonate. On élimine ainsi toute trace d'uranium que le précipité aurait pu retenir. Le phosphore est pesé comme pyrophosphate de magnésium, l'uranium comme oxyde vert U^3O^8.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide, et nous l'avons toujours utilisée tant que le but de l'analyse était uniquement de déterminer la valeur du rapport UO^2/PO^3. Mais dans les cas où il importait de connaître les pourcentages, nous lui avons préféré la méthode plus longue

utilisée pour les phosphates d'uranyle, après oxydation du phosphite par l'eau de brome. En effet, une précipitation de phosphate ammoniacomagnésien, à l'ébullition et en présence d'un excès de carbonate d'ammonium entraîne des pertes presque inévitables.

Remarque. — Le phosphite d'uranyle n'est pratiquement pas oxydé en phosphate par action de l'acide nitrique en solution même concentrée. Une solution de ce composé dans l'acide nitrique ne donne, après évaporation lente de l'acide, qu'un très léger précipité de phosphate ammoniacomagnésien. Avec l'acide fumant, et à chaud, la transformation n'est pas terminée au bout de six heures. L'oxydation nitrique de l'acide phosphoreux est donc lente et pénible, quoique les indications bibliographiques admettent souvent le contraire. Mawrow (31) arrive cependant à une conclusion analogue à la nôtre dans le cas du phosphite de molybdène; il constate que ce corps ne s'oxyde pas en phosphate par action de l'acide nitrique à la température du bain-marie et à la pression ordinaire.

Avec l'eau régale à 80-90° la transformation est terminée en 2 heures.

Voici quelques nombres :

Masse de sel	UO^2	PO^3	$\frac{UO^2}{PO^3}$	UO^2+PO^3	$\frac{\Delta}{p.\ 100}$
I. 2,0261 g.	1,4131 g.	0,4187 g.	3,37	1,8318 g	9,59
II. 1,5165	1,0574	0,311	3,40	1,3684	9,76
III. 484,0 mg.	373,2 mg.	108,5 mg.	3,44	481,7 mg.	0,4
IV. 495,9	382,2	112,1	3,41	494,3	0,3
V. 699,1	540,9	155,0	3,49	695,1	0,5

Les analyses s'acordent avec les courbes de conductibilité pour montrer que le phosphite analysé renferme $1UO^2$ pour $1PO^3$, nombre théorique 3,418. Comme la

solution dans laquelle il a pris naissance ne renferme aucun ion métallique en dehors du cation uranyle, la seule formule possible est PO^3HUO^2; c'est le phosphite neutre d'uranyle.

Les analyses III, IV et V portent sur des produits séchés à l'étuve à 180°. La somme UO^2+PO^3, pour ces échantillons, est pratiquement égale à la masse de substance mise en œuvre. Le sel est donc anhydre à 180°.

Il précipite hydraté, car la somme UO^2+PO^3 relative aux analyses I et II qui se rapportent à des produits séchés au dessiccateur, est notablement inférieure à la masse de sel de départ. La différence est voisine de 9,33 p. 100, nombre correspondant au dihydrate.

La déshydratation par la chaleur conduit au même résultat. Le sel est séché au dessiccateur à chlorure de calcium jusqu'à constance de poids. Chauffé à l'étuve à température progressivement croissante, il perd de l'eau sans se décomposer et devient anhydre vers 170°. Sa couleur passe alors du jaune clair au brun.

Voici les nombres :

Masse de sel sec	Perte de poids	Perte p. 100
1,1017 g.	0,1039	9,43
1,6336	0,1553	9,50

Le pourcentage de l'eau correspond bien à l'hydrate $PO^3HUO^2,2H^2O$ (nombre théorique 9,33).

Le phosphite neutre d'uranyle précipite donc avec deux molécules d'eau. A notre connaissance, il n'a jamais été signalé ni sous forme anhydre, ni sous forme hydratée.

C'est un composé insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique. Sa solution saturée ne donne pas la réaction de l'ion UO^{2++} au ferrocyanure. Par contre, il se dissout facilement dans les acides minéraux usuels même dilués.

Suivant les conditions expérimentales, il précipite sous deux formes nettement différentes. Si les deux réactifs sont mélangés très lentement, comme c'est le cas dans les essais de conductibilité, le précipité est gélatineux et se dépose mal. Mais si l'addition d'acétate d'uranyle ou d'acide phosphoreux est rapide, on observe un phénomène curieux. Il se produit une véritable prise en masse et l'on obtient un produit jaune d'or, gommeux, translucide, élastique se laissant facilement étirer. Cette masse devient dure, cassante et opaque, rapidement à l'air (en 5 à 10 minutes), plus lentement au contact de sa solution chauffée; ce phénomène est causé très probablement par une cristallisation.

Aucun changement d'aspect du précipité n'est observable au cours de l'addition lente d'une solution d'acétate d'uranyle à une solution d'acide phosphoreux. L'analyse des produits obtenus au début de la précipitation conduit pour le rapport UO^2/PO^3 à des valeurs voisines, aux erreurs d'expérience près, de 3,418, nombre théorique correspondant au sel PO^3HUO^2. De plus, la somme UO^2+PO^3 est sensiblement égale à la masse de sel anhydre mise en œuvre. On trouve :

Masse de sel	UO^2	PO^3	$UO^2 + PO^3$	$\frac{UO^2}{PO^3}$
468,1 mg	356,2	108,8	465,0	3,27
574,8	425,6	125,2	570,8	3,40

Un seul composé se forme donc par action de l'acétate d'uranyle sur l'acide phosphoreux : le phosphite neutre d'uranyle.

COMPLEXE URANYLPHOSPHOREUX

Si l'on examine dans son ensemble la courbe (fig. 10) représentant la variation de résistance d'une solution d'acide phosphoreux en fonction du volume d'acétate

d'uranyle ajouté, on constate que la résistance s'élève dès le début de l'addition.. Mais, en même temps, on observe un précipité qui disparaît par agitation, en donnant une solution jaune. Ces phénomènes, analogues à ceux rencontrés avec les acides orthophosphorique et orthoarsénique, peuvent s'expliquer par l'intervention d'un complexe uranylphosphoreux. Mais dans le cas présent, l'apparition d'un précipité permanent n'est pas marquée sur la courbe par un crochet. Par contre, comme dans les cas précédents, l'abscisse représentant le volume d'acétate d'uranyle qui correspond au début de la précipitation effective, dépend de la dilution, et pour une quantité donnée d'acide phosphoreux, elle est d'autant plus grande que la dilution est plus faible.

Par exemple, l'abscisse se déplace de 20,1 à 7,5 cm^3 d'acétate, quand la concentration de l'acide phosphoreux passe de 166,6 à 83,4 mg. PO^3 p. 100 g. H^2O et le rapport UO^2/PO^3 varie de 1,94 à 1,44.

Tous les précipités de phosphite d'uranyle sont solubles dans l'acide phosphoreux. En présence d'un gros excès d'acide, le cation UO^{2++} est masqué à ses réactifs. L'addition d'eau à cette solution provoque la formation d'un précipité qui est toujours du phosphite neutre d'uranyle dihydraté. Cet ensemble de faits permet de conclure à l'existence d'un complexe uranylphosphoreux, complexe imparfait, et dont la dissociation conduit au phosphite neutre d'uranyle.

Ce complexe rappelle les uranylphosphates et uranylarséniates, par son mode de formation et ses propriétés. Notons cependant que le complexe phosphoreux a un domaine d'existence plus étendu, et paraît nettement plus stable.

PHOSPHITE D'URANIUM TETRAVALENT

La formation du phosphite neutre PO^3HUO^2 n'est pas précédée de celle du sel acide, quand le réactif précipitant est l'acétate d'uranyle. Nous avons essayé de préparer, par d'autres méthodes, ce sel dont la formule serait $(PO^3H^2)^2UO^2$, et pour lequel le rapport UO^2/PO^3 prendrait la valeur 1,71. Le fait que le nitrate d'uranyle par action sur les phosphates et arséniates, forme des sels acides, alors que dans les mêmes conditions, l'acétate conduit à des sels neutres, nous a amené à faire agir le nitrate d'uranyle sur l'acide phosphoreux. On obtient un précipité jaune que l'analyse identifie comme du phosphate neutre d'uranyle. Si l'on remplace l'acide phosphoreux par des phosphites alcalins neutres ou acides, le précipité jaune qui apparaît renferme bien $1UO^2$ pour $2PO^3$, mais renferme aussi du sodium ou du potassium. Il répond à la formule $(PO^3H)^2UO^2M^2$ (M = K, Na, NH^4). C'est le phosphite neutre double d'uranyle et d'alcalin. Nous retrouvons les composés isolés par Rosenheim et Gläser.

Le résultat est identique si l'on fait réagir une solution d'acétate d'uranyle sur une solution d'un phosphite alcalin. Le sel acide normal $(PO^3H^2)^2UO^2$ ne se forme donc pas. Nous ne trouvons pas plus le phosphite curieux $(PO^3)^4(UO^2)^3H^6, 12H^2O$ signalé par Rammelsberg.

Dans ce qui précède, toutes les manipulations sont faites à la lumière électrique, ou à la lumière diffuse du laboratoire. De plus, nous avons toujours pris soin de séparer les précipités immédiatement après leur formation. Par la suite, nous avons constaté qu'il est nécessaire d'opérer à l'abri de la lumière solaire directe, sinon les phénomènes sont différents.

Considérons la courbe de la figure (10); elle représente la variation de résistance d'une solution d'acide phosphoreux additionnée d'acétate d'uranyle. Le point A détermine l'abscisse qui correspond au volume de réactif nécessaire pour former un précipité permanent; la perpendiculaire Aa et la perpendiculaire Bb correspondant au maximum de résistance, délimitent trois régions. Les points situés dans la région 1 représentent des solutions monophasées d'acétate d'uranyle et d'acide phosphoreux. Les points situés dans les régions 2 et 3 correspondent aux ensembles comportant une phase solide : l'hydrate $PO^3HUO^2,2H^2O$; mais dans le premier cas, la solution contient un excès d'acide, dans le second, un excès d'acétate d'uranyle.

Par exposition au rayonnement solaire, on observe les phénomènes suivants : Un ensemble dont le point figuratif se trouve dans la région 3, c'est-à-dire une solution d'acide phosphoreux complètement précipitée, ne subit aucune modification. Il en est de même pour une suspension de phosphite neutre d'uranyle dans l'eau.

Si le point figuratif est dans la région 2, le précipité jaune de l'hydrate $PO^3HUO^2,2H^2O$ devient vert, et de plus une nouvelle précipitation se produit donnant naissance à un composé également vert.

Enfin une solution représentée par un point de la région 1 abandonne un précipité vert, dense, d'aspect souvent cristallin. Si la solution de départ renferme un très gros excès d'acide par rapport à l'acétate, la solution devient verte, mais ne précipite pas. La composition limite pour laquelle la précipitation n'a pas lieu, dépend beaucoup de la dilution. En solution moyennement concentrée, le produit vert apparaît toujours.

Dans tous les cas, la précipitation s'arrête lorsqu'on soustrait le mélange à l'influence de la lumière. Nous

sommes donc en présence d'une réaction photochimique qui ne se produit que lorsque la solution contient de l'acide phosphoreux libre.

Le produit vert a été isolé. La séparation est facile. On filtre sur plaque de verre poreux et lave à l'eau. L'analyse est conduite de la manière habituelle, mais il convient de noter que la dissolution dans l'acide nitrique est parfois lente et exige toujours un acide concentré.

Voici les résultats d'analyse de produits obtenus à partir de solution de composition variable. Les rapports UO^2/PO^3 relatifs aux solutions initiales figurent dans la colonne 6. Les produits sont préalablement séchés à 170°, température à laquelle ils sont anhydres.

Ils sont préparés à partir d'ensembles représentés par un point situé dans la région 2. Ce point est voisin de Aa, dans les cas I, II et III, il se rapproche de Bb pour les produits IV et V.

	Masse de sel mg	UO^2	PO^3	$\frac{UO^2}{PO^3}$	UO^2+PO^3	$\frac{UO^2}{PO^3}$ initial
I.	482,1	344,1 mg	181,1 mg	1,90	525,2 mg	1,79
II.	705,1	533,1	235,1	2,26	768,2	1,89
III.	400,8	305,0	110,2	2,76	415,2	1,95
IV.	482,8	370,1	109,5	3,38	479,6	3,20
V.	445,1	347,1	105,5	3,29	452,6	3,00

Les nombres trouvés pour le rapport UO^2/PO^3 sont variables et toujours inférieurs à 3,42, valeur qui correspond au phosphite neutre d'uranyle.

L'examen de la couleur des précipités permet d'ailleurs de prévoir que le produit étudié est un mélange. Ainsi cette couleur est vert clair pour les échantillons IV et V, vert sombre pour les produits I, II et III. D'une façon générale, la couleur du précipité est d'autant plus foncée et le rapport UO^2/PO^3 correspondant d'autant plus

petit, que le milieu dans lequel le précipité a pris naissance est plus acide.

L'analyse IV donne pour le rapport UO^2/PO^3 une valeur voisine de 3,42, et la somme UO^2+PO^3 se rapproche de la masse de sel anhydre mise en œuvre. Il en résulte que le précipité correspondant est du phosphite neutre d'uranyle presque pur, quoique sa couleur soit déjà nettement verte. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on suppose le mécanisme suivant : le phosphite neutre d'uranyle déjà précipité, s'entoure d'une couche mince du produit vert, et la transformation devient alors extrêmement lente.

En définitive, il est probable que le produit analysé est un mélange en proportion variable de phosphite neutre d'uranyle et du produit de sa transformation photochimique. Ce produit est vert foncé et plus riche en acide phosphoreux que le sel neutre, puisque le rapport UO^2/PO^3 peut s'éloigner notablement de 3,42.

Remarque. — Nous avons fait varier la durée d'exposition à la lumière entre de larges limites depuis 2 à 8 heures. Pour un mélange donné d'acide phosphoreux et d'acétate d'uranyle, il y a une relation entre la durée d'insolation et le rapport UO^2/PO^3 du produit ainsi obtenu, qui est d'autant plus petit que la durée d'insolation est plus grande; en d'autres termes, le mélange est d'autant plus riche en produit vert, que la solution qui lui a donné naissance a été exposée plus longtemps à la lumière.

D'une façon générale, la précipitation du composé vert s'amorce rapidement : en 1 à 5 minutes, suivant les concentrations.

Nous avons également séparé et analysé les produits obtenus à partir de solutions représentées par un point de la région 1. Les précipités sont vert foncé. A 160° ils

sont anhydres. Au cours de la dissolution dans les acides, on observe les mêmes phénomènes que précédemment.

Voici les résultats :

Masse de sel mg	UO^2	PO^3	$\frac{UO^2}{PO^3}$	UO^2+PO^3	$\frac{UO^2}{PO^3}$ initial
306,0	226,5	88,5	2,56	315,0	1,60
248,6	180,1	74,5	2,41	254,6	0,70
418,0	303,1	127,1	2,39	430,2	1,50
355,2	254,2	111,5	2,28	365,7	1,15
298,8	206,4	103,2	2,00	309,6	0,92
271,2	185,5	98,1	1,89	283,6	0,85
269,5	184,8	99,9	1,85	284,7	1,15
397,8	270,1	150,0	1,80	420,1	1,10
437,1	300,1	167,2	1,79	467,3	1,08

Ces nombres sont groupés de manière à ce que la valeur du rapport UO^2/PO^3 (colonne 4) soit décroissante.

Ce rapport ici encore est variable. Il ne correspond donc pas à une espèce chimique, mais à un mélange. Aucune relation n'apparaît entre les nombres des colonnes 4 et 6 groupant les rapports UO^2/PO^3 relatifs au produit analysé (colonne 4) et à la solution initiale (colonne 6). Pour des solutions déjà riches en acide phosphoreux, la concentration de l'acide n'influence plus, ou du moins dans une faible mesure, la composition du précipité; il semble qu'il existe dans les conditions indiquées, une composition limite qui se traduit pour le rapport UO^2/PO^3, par une valeur voisine de 1,80.

De plus, toutes ces analyses présentent un caractère commun. La somme $UO^2 + PO^3$ est nettement supérieure à la masse de substance anhydre mise en œuvre, et la différence est d'autant plus forte, que le rapport UO^2/PO^3 est plus petit et se rapproche de 1,71, nombre théorique pour le rapport $1UO^2\ 2PO^3$. Le mélange formant le produit vert ne peut pas renfermer du phosphite acide

d'uranyle. Nous avons pensé à l'intervention d'un sel d'uranium tétravalent, ce qui expliquerait l'excédent de poids trouvé quand on compte l'uranium sous forme d'uranyle. L'expérience confirme cette hypothèse :

Une solution chlorhydrique du produit est verte. Elle devient jaune par action d'un oxydant : H^2O^2, MnO^4K, NO^3H. Le sel vert contient donc de l'uranium à un degré d'oxydation inférieur à celui de l'oxyde UO^3. Comme, par ailleurs, la solution chlorhydrique ne renferme pas d'ion $PO^{4\,---}$ et puisque le rapport UO^2/PO^3 tend vers la valeur 1,71, le mélange renferme du phosphite neutre d'uranium tétravalent $(PO^3H)^2U$ pour lequel le rapport U/PO^3 est égal à 1,507 et en comptant en UO^2, $UO^2/2PO^3 = 1{,}71$, même valeur que pour le phosphite acide d'uranyle.

Ainsi donc, le phosphite neutre d'uranyle subit en présence d'un excès d'acide phosphoreux, et sous l'influence de la lumière, une réduction partielle avec formation de phosphite neutre d'uranium 4.

C'est un nouvel exemple de photolyse des sels d'uranyle. On sait en effet que ces composés sont réduits en sel d'uranium tétravalent en milieu acide par exposition à la lumière solaire ou ultraviolette. Le phénomène a principalement été étudié par Aloy et collaborateurs (32) (33). D'après ces auteurs, la formation d'un sel minéral d'uranium tétravalent, par voie photochimique, nécessite la présence dans la solution, d'un excès d'acide et d'un corps oxydable. On peut schématiser la réaction de la façon suivante :

$$UO^2R^2 + A + 2HR \rightarrow UR^4 + AO + H^2O$$

où R est un radical acide monovalent et A la substance oxydable qui généralement est un corps organique, très souvent l'alcool.

La réduction photochimique du phosphite neutre d'uranyle relève de cette réaction générale, mais elle présente une particularité, puisqu'elle se produit sans addition d'un accepteur d'oxygène. C'est l'acide phosphoreux en excès qui joue ce rôle. En fait, nous avons pu déceler dans la solution mère, la présente d'acide phosphorique; la réaction peut alors s'écrire:

$$PO^3HUO^2 + 2PO^3H^3 \rightarrow (PO^3H)^2U + PO^4H^3 + H^2O$$

Le phosphite neutre d'uranium 4 ne peut donc précipiter qu'à partir d'une solution contenant de l'acide phosphoreux. On comprend ainsi la nécessité d'un gros excès d'acide : 1 mol. d'acétate d'uranyle exige 3 mol. d'acide phosphoreux. Mais nos analyses montrent que cette réaction n'est pas totale, le précipité reste un mélange, même si l'on prolonge la durée d'insolation.

Dans le but d'obtenir le phosphite d'uranium tétravalent à l'état pur, et par conséquent de l'identifier d'une façon certaine, nous avons fait varier les conditions expérimentales. En partant de solutions renfermant plus de trois molécules d'acide phosphoreux pour 1 molécule d'acétate d'uranyle, on arrive aux conclusions suivantes :

Si on opère en présence d'un corps organique oxydable, l'alcool par exemple, la réaction est plus rapide, il y a formation d'aldéhyde reconnaissable à son odeur; mais la formation du phosphite neutre d'uranyle n'est pas évitée. On trouve par exemple les valeurs 1,71 et 1,80 pour le rapport U/PO^3 : nombre théorique 1,51.

En soumettant la solution, avec ou sans addition d'alcool, à l'éclairement d'une lampe à vapeur de mercure, la précipitation est à peine accélérée, et le rendement en uranium tétravalent n'est pas amélioré.

Supposant que la présence dans le précipité du sel PO^3HUO^2 était due à un phénomène d'adsorption, nous

avons pris toutes les précautions usuelles pour éviter un tel phénomène : agitation rapide, addition du réactif goutte à goutte et pendant l'éclairement. Nous n'avons constaté aucun effet sensible.

Il en est encore de même si, pour éviter une oxydation éventuelle de l'uranium tétravalent en uranyle, on verse sur le mélange de l'huile de paraffine formant couche protectrice. A la température ordinaire, le phosphite d'uranium 4 est stable.

Dans tous les cas, le précipité vert est souillé de quantités variables de phosphite neutre d'uranyle. Le fractionnement de ce mélange est facile. Nous utilisons la différence de solubilité des deux sels dans les acides. Le phosphite d'uranium ne se dissout que dans les acides concentrés. Cette propriété explique les anomalies constatées lors de la dissolution des produits verts, dissolution d'autant plus difficile que le mélange analysé est plus riche en sel d'uranium tétravalent.

Par lavages à l'acide chlorhydrique dilué (1 à 5) le phosphite neutre d'uranyle passe intégralement en solution et on aboutit à un résidu de phosphite neutre d'uranium 4 pur. On trouve :

Masse de sel anhydre mg	U	PO^3	$\frac{U}{PO^3}$	U + PO
194,5	116,5	77,3	1,51	193,8
372,1	223,8	146,6	1,52	370,1
451,2	268,6	180,3	1,49	448,9

Il est possible de préparer directement le phosphite d'uranium $(PO^3H)^2U$ pur, par réaction photochimique. Une solution de phosphite neutre d'uranyle dans l'acide phosphoreux moyennement concentrée est soumise à l'action de la lumière solaire ou ultra-violette. Elle abandonne après un temps variable un précipité vert-sombre, d'aspect nettement cristallin, que l'analyse

identifie comme du phosphite neutre d'uranium tétravalent pur.

Masse de sel anhydre mg	U	PO^3	$\frac{U}{PO^3}$	$U+PO^3$
448,4	270,0	176,6	1,52	446,6
257,1	154,0	101,1	1,52	255,4
229,0	137,6	89,8	1,53	227,4

Le phosphite neutre d'uranium 4 est connu depuis quelques années. Lobanow (34) en 1925 l'obtient à partir de sulfate d'uranium $(SO^4)^2U$ et de phosphite de sodium, par une réaction de précipitation simple. Nous avons retrouvé sur notre produit les propriétés indiquées par l'auteur.

Par contre, nous n'avons jamais pu isoler le sel vert auquel Rammelsberg (29) attribue la formule $(PO^3)^4(UO^2)^3H^6.12H^2O$. Nous pensons que ce sel vert n'est pas une espèce chimique, mais un mélange des sels PO^3HUO^2 et $(PO^3H)^2U$, car il lui correspond pour le rapport UO^2/PO^3, la valeur 2,56 comprise entre 1,71 et 3,42.

Citons, pour terminer, le travail de Dienert et Willemaine (35) sur les réactions photochimiques entre les sels d'uranyle (sulfate) et les hypophosphates et phosphites alcalins en présence d'acide sulfurique. Les auteurs obtiennent des précipités verts qui sont des mélanges complexes renfermant de l'uranium à l'état tétravalent. Suivant l'acidité du milieu, et l'intensité de la lumière, le produit a une composition variable en uranium et en phosphore.

CHAPITRE IV

ARSENITES D'URANYLE

Les arsénites d'uranyle figurent à peine dans la bibliographie. Le traité de Chimie Minérale de P. Pascal n'en mentionne aucun. Celui de Gmelin signale un seul mémoire datant de 1894, qui fait intervenir un sel de formule vraiment fantaisiste : UO^2,As^2O^3 (Reichard) (36) ; le rédacteur du traité corrige cette formule et l'écrit : $(AsO^2)^2UO^2$ qui diffère essentiellement de la première par la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire. Le composé de Reichard s'obtiendrait en ajoutant une solution « d'arsénite acide de potassium » à une solution de nitrate d'uranyle.

Notre étude porte sur les produits formés, par action de l'acétate d'uranyle sur l'anhydride arsénieux, l'orthoarsénite de potassium, et le métaarsénite de sodium, ou de potassium, en solution aqueuse. Elle utilise des mesures de conductibilité électrique et comporte de nombreuses analyses. Les précipités sont toujours gélatineux, parfois même visqueux et restent en suspension. La centrifugation à très grande vitesse est utilisée dans tous les cas pour séparer ces produits dont le lavage reste toujours difficile.

ORTHOARSENITE ACIDE D'URANYLE

Une solution d'anhydride arsénieux — produit R. P. Prolabo — est ajoutée à une solution d'acétate d'uranyle. Un précipité jaune à reflet verdâtre se forme aussitôt

et la résistance de la solution s'élève rapidement. Quand la précipitation cesse, la résistance continue à croître à mesure que le volume de réactif ajouté augmente, mais l'élévation de la résistance est moins rapide que pendant la précipitation. La courbe (fig. 11) toujours

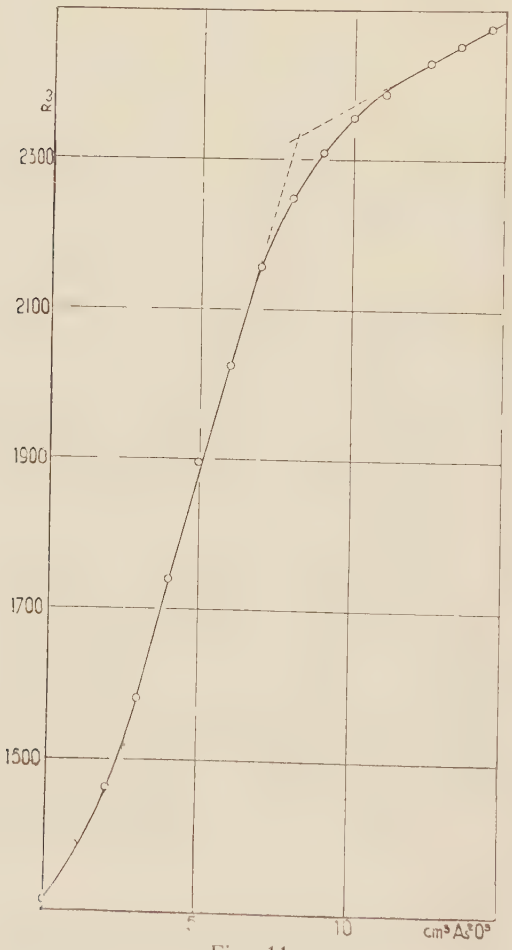

Fig. 11.

montante, est formée de deux branches voisines de deux droites, raccordées par une longue courbure. Le prolon-

gement des parties rectilignes détermine un point dont l'abscisse, pratiquement fixe, est indépendante en particulier, de la dilution. Elle correspond à l'addition de 1 mol. g. As^2O^3 à 2 mol. g. $(CH^3CO^2)^2UO^2$.

Voici des nombres :

mg. UO^2 p. 100 g. H^2O	$\frac{UO^2}{As}$
113,1	3,19
238,0	3,68

Le nombre théorique pour le rapport $1UO^2/1As$ est 3,604. Les mesures de conductibilité permettent donc de prévoir l'existence d'un seul arsénite d'uranyle. Le composé est très peu soluble et doit renfermer 1 groupement UO^2 pour 1 atome d'arsenic. Des analyses sont faites pour vérifier ce résultat.

Analyse des arsénites d'uranyle. — On suit les indications données par A. Carnot (37) pour le dosage de l'uranium en présence d'arsenic trivalent. Le produit est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré pris en quantité juste suffisante. L'arsenic est dosé sur une partie aliquote par manganimétrie après addition d'acide chlorhydrique et en présence de chlorure de sodium et d'une trace d'iodure de potassium (1-2 gouttes d'une solution à 4 p. 100). Le titre de la solution de permanganate a été préalablement déterminé par rapport à la méthode en partant d'une quantité connue d'As^2O^3 pur.

Sur un second prélèvement, on précipite l'uranium à l'état de sulfure d'uranyle par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium. Le précipité est lavé avec une solution diluée de sulfure d'ammonium. Après calcination, l'uranium est pesé comme oxyde salin U^3O^8.

Une première série d'analyse porte sur des produits séparés un peu avant la fin de la précipitation. La solution mère contient un léger excès d'uranyle.

Voici des nombres :

	Masse de sel sec mg	UO^2	As	$\frac{UO^2}{As}$	$UO^2 + As$	Δ p. 100
I.	298,0	195,4	52,7	3,70	248,1	16,7
II.	442,6	294,7	80,7	3,65	375,4	15,2
III.	295,2	200,1	55,1	3,61	255,5	13,4

Les produits analysés renferment $1UO^2$ pour 1As. Par suite, d'après nos connaissances sur les arsénites, les seules formules possibles sont AsO^3HUO^2 orthoarsénite acide d'uranyle et $As^2O^5(UO^2)^2$ pyroarsénite d'uranyle. Or les produits I et II ont été séchés à l'étuve à 110°, le produit III à 140°. La différence rapportée à 100 g. de matière, Δ, entre la masse de sel utilisé et la somme UO^2+As est d'autant plus petite que la température à laquelle le produit a été porté est plus élevée. Pour une température de 140°, elle se rapproche de 12,13, nombre théorique relatif au sel AsO^3HUO^2, alors que le nombre qui correspondrait au sel $As^2O^5(UO^2)^2$ est 10,3 seulement.

L'analyse s'accorde avec les mesures de conductibilité pour identifier l'orthoarsénite acide d'uranyle AsO^3HUO^2. Sous forme anhydre, c'est une poudre jaune pratiquement insoluble dans l'eau. Agité avec de l'eau, il donne un liquide plus ou moins trouble qui se colore très faiblement par addition de ferrocyanure. Par contre, il est légèrement soluble dans l'acide acétique.

En vue de savoir si le composé AsO^3HUO^2 est le seul arsénite formé dans nos conditions de travail, nous avons analysé les précipités formés dans des solutions de composition très variable.

Une deuxième série d'analyse porte sur les produits obtenus au début de la précipitation d'une solution d'anhydride arsénieux par l'acétate d'uranyle. Le résultat ne varie pas; le précipité renferme encore $1UO^2$ pour 1As. On trouve par exemple pour le rapport UO^2/As le nombre 3,57.

Nous avons enfin séparé et analysé les produits obtenus après précipitation complète de l'acide arsénieux. Ils correspondent à des ensembles renfermant un excès d'uranyle: plus de $3UO^2$ pour $1As^2O^3$. Les conditions de formation du sel neutre $(AsO^3)^2(UO^2)^3$ sont donc réalisées. Le précipité est très visqueux et difficile à séparer même par centrifugation. On trouve

UO^2	As	$\frac{UO^2}{As}$
404,0	91,9	4,39
391,1	88,7	4,41
251,0	61,4	4,10

Le rapport UO^2/As est compris entre 3,60 et 5,4, nombre qui correspondrait au sel neutre. On pourrait penser que le produit analysé est un mélange d'arsénite monoacide d'uranyle et d'arsénite neutre d'uranyle. Ce dernier se formerait par action lente de l'acétate d'uranyle sur l'arsénite monoacide. Rappelons que nous avons rencontré un phénomène analogue, mais rapide dans le cas des phosphates (voir p. 22) et des arséniates (voir p. 47). Or le rapport UO^2/As n'augmente pas si le précipité est agité pendant un temps prolongé avec sa solution mère. De plus, si l'on analyse le produit formé dès le début de la précipitation d'une solution d'acétate d'uranyle par addition d'une solution d'acide arsénieux, on trouve encore des nombres compris entre 3,60 et 5,4 pour le rapport UO^2/As, bien que, en opérant ainsi, le sel neutre devrait se former seul.

Les phénomènes observés s'expliquent plus simplement en admettant que le précipité, qui est très visqueux, retient de l'acétate d'uranyle. De fait, si l'on multiplie les lavages successifs d'un même précipité, on obtient des eaux de lavage manifestant la présence de l'ion UO^{2++} au ferrocyanure. L'analyse montre que le rapport UO^2/As s'abaisse très lentement.

Nous sommes donc amené à conclure que l'arsénite neutre d'uranyle ne se forme pas, mais que l'arsénite acide qui précipite dans les solutions riches en UO^2 retient de l'acétate d'uranyle à la fois par absorption et adsorption. Par conséquent, l'orthoarsénite acide AsO^3HUO^2 est le seul composé qui prend naissance par action de l'acétate d'uranyle sur l'anhydride arsénieux en solution dans l'eau.

Ce composé qui dérive de l'acide orthoarsénieux AsO^3H^3 n'a pas encore été signalé à notre connaissance.

ORTHOARSENITE D'URANYLE ET DE POTASSIUM OU DE SODIUM

On part d'une solution de métaarsénite de sodium ou de potassium, produits Prolabo, qui sont préalablement analysés.

Pour le sel de sodium, l'analyse donne : Na = 17,9 g. p. 100, As = 57,5 g. p. 100, les nombres théoriques sont : Na = 17,7 g. p. 100, As = 57,68 g. p. 100.

Pour le sel de potassium, on obtient : K = 26,6 g. p. 100, As = 51,41 g. p. 100, les nombres théoriques sont respectivement 26,77 et 51,32.

L'arsenic est dosé par iodométrie; le métal alcalin est pesé à l'état de sulfate ou de chlorure, après élimination de l'arsenic sous forme de chlorure volatil.

Les produits utilisés sont donc bien des métaarsénites. Il importait de faire cette vérification, car les auteurs ne se soucient généralement pas de la formule exacte des composés de départ, ce qui entraîne des confusions.

La courbe (fig. 12) traduisant la variation de résistance d'une solution de métaarsénite alcalin additionnée progressivement d'une solution d'acétate d'uranyle,

présente une partie montante, et une partie descendante sensiblement rectilignes. La cassure qui apparaît, correspond à peu près à l'addition de 1 mol. g. d'acétate

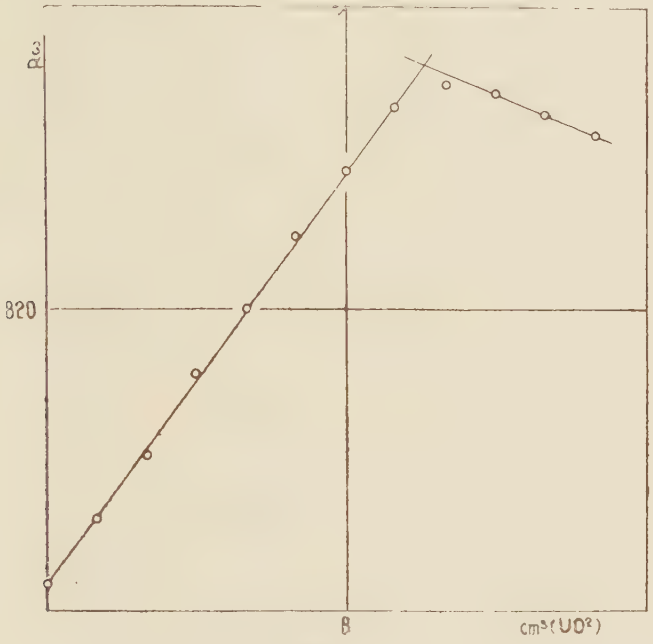

Fig. 12.

d'uranyle à 1 mol. g. de métaarsénite. On trouve les nombres suivants dans le cas du sel de potassium.

mg As p. 100 g. H^2O	$\frac{UO^2}{As}$
92,6 mg.	3,00
54,1	3,25
55,7	3,26
108,2	3,39

Les nombres expérimentaux obtenus pour le rapport UO^2/As sont inférieurs à 3,60 (nombre théorique pour 1 groupement UO^2 lié à 1 atome d'As); mais ils permettent cependant d'exclure la possibilité de préci-

pitation d'un arsénite contenant 1 groupement UO^2 pour 2 atomes As (nombre théorique 1,80).

Le précipité ainsi obtenu se forme dès le début de l'addition de réactif. Il est jaune pâle floconneux, et se dépose relativement bien. Il est donc d'aspect tout différent de celui du précipité d'orthoarsénite acide d'uranyle pour lequel le rapport UO^2/As a cependant la même valeur.

Les réactions habituelles du potassium mettent en évidence la présence de cet élément dans le précipité. Le potassium est dosé à l'état de sulfate ou de chlorure après élimination de l'arsenic comme chlorure volatil, et précipitation de l'uranium à l'état d'uranate d'ammonium.

On trouve :

UO^2	As	K	$\frac{UO^2}{As}$	$\frac{As}{K}$
320,2 mg.	87,3	36,5	3,66	2,39
101,2	28,9	13,9	3,50	2,07
383,3	105,6	39,5	3,63	2,64

Le produit renferme 1 groupement UO^2 pour 1 atome d'arsenic, comme le laissent prévoir les essais de conductibilité. Ce n'est donc certainement pas un métaarsénite d'uranyle, puisque ce produit contiendrait 2 atomes d'arsenic pour 1 groupement UO^2 ($UO^2/As = 1,8$).

Le produit analysé renferme aussi du potassium; le rapport As/K se rapproche de 1,97, nombre correspondant à 1 As pour 1 K. Une seule formule est compatible avec ces résultats : AsO^3UO^2K orthoarsénite neutre d'uranyle et de potassium.

Remarque. — On pourrait attribuer à des erreurs d'analyse les poids de potassium trop faibles. On sait

en effet que l'uranate d'ammonium est un précipité très adsorbant. D'autre part, le pourcentage du potassium dans le composé est petit (9,05). Cependant toutes les précautions ont été prises pour éviter cette adsorption, sans amélioration.

Il est plus vraisemblable d'admettre que le produit analysé est, en réalité, de l'arsénite neutre d'uranyle et de potassium AsO^3UO^2K mélangé à des quantités variables d'orthoarsénite acide d'uranyle AsO^3HUO^2. Cette explication s'accorde avec deux faits : les nombres trouvés pour le rapport UO^2/As sont très voisins de 3,60; les nombres relatifs au rapport As/K sont variables mais supérieurs à 1,97.

Nous avons constaté que l'action de l'acétate d'uranyle sur les phosphates ou arséniates biacides, donne le sel neutre d'uranyle, corps insoluble dans l'acide acétique, alors que l'action du nitrate d'uranyle conduit au sel acide, corps soluble dans l'acide nitrique.

Comme l'arsénite AsO^3UO^2K est relativement soluble dans l'acide acétique, on peut penser que l'acide acétique produit par la réaction, transforme partiellement le sel neutre en sel acide.

De cette manière on s'explique également le déplacement de la cassure des courbes de conductibilité, vers les faibles concentrations en UO^2, ce qui se traduit par un rapport UO^2/As inférieur à 3,60.

Métaarsénite de sodium. — Ce sel se comporte envers l'acétate d'uranyle de la même manière que le sel de potassium. Ici encore, on aboutit à l'orthoarsénite neutre d'uranyle et de sodium AsO^3UO^2Na, mélangé à de l'arsénite monoacide d'uranyle.

Orthoarsénite neutre de potassium. — Le produit de départ est préparé par action à l'ébullition prolongée de potasse alcoolique en excès sur l'anhydride arsénieux

(au moins 6 mol. g. KOH pour 1 mol. g. As^2O^3). On suit fidèlement les indications données par Stavenhagen (38) qui a préparé le premier ce sel.

L'analyse du produit, qui est séparé par filtration rapide, est faite de la même manière que celle du métaarsénite (voir p. 82). On trouve pour le rapport As/K des valeurs variables suivant l'échantillon étudié - nettement supérieures à 0,639, nombre théorique correspondant au sel AsO^3K^3 : 0,94 — 0,99 — 1,01 —. Le même rapport est égal à1,91 pour le métaarsénite de potassium. Il en résulte que le produit analysé est un mélange d'orthoarsénite neutre AsO^3K^3 et de métaarsénite AsO^2K, qui sont les deux seuls arsénites de potassium connus. Nous avons multiplié les préparations sans jamais aboutir au sel pur, contrairement aux indications bibliographiques (38) (39).

Nous avons répété avec ce produit les expériences déjà réalisées avec les métaarsénites. Les courbes de conductibilité présentent un maximum qui correspond exactement à 1 groupement UO^2 pour 1 atome d'arsenic. On trouve pour le rapport UO^2/As les valeurs 3,58 et 3,60 pour des masses d'arsénite comptées en mg. p. 100 g. H^2O, égales à 67,2 mg. et 134,4 mg.

Le mélange des arsénites méta et ortho conduit, comme le métaarsénite pur, à un précipité jaune, floconneux, qui se dépose bien. Son analyse donne pour le rapport UO^2/As une valeur voisine de 3,60 et pour le rapport As/K une valeur sensiblement égale à 1,917. Il en résulte que le produit est de l'orthoarsénite neutre d'uranyle et de potassium pur.

Voici seulement les nombres se rapportant à une analyse

UO^2	As	K	$\frac{UO^2}{As}$	$\frac{As}{K}$
220,1 mg.	62,1	32,2	3,55	1,93

Le nombre trouvé pour le potassium correspond à la formule AsO^3UO^2K contrairement au cas du méta-arsénite qui donne une valeur trop faible. Nous avons attribué cet écart à l'intervention de l'acide acétique transformant partiellement le sel neutre en sel acide. Ici cette influence doit être fortement atténuée par la présence d'acétate alcalin, produit par la réaction.

Remarque. — Nous avons essayé, sans succès, de reproduire le composé signalé par Reichard (36), contenant $1UO^2$ pour 2As. En faisant agir, comme le recommande l'auteur, le nitrate d'uranyle sur l'arsénite de potassium, on forme un précipité qui donne pour le rapport UO^2/As une valeur voisine de 3,60.

ARSENITE NEUTRE D'URANYLE ET D'AMMONIUM

Les précipités d'orthoarsénite neutre d'uranyle et de sodium ou de potassium, sont solubles dans les acides minéraux usuels. L'addition d'ammoniaque, à l'une de ces solutions, provoque la formation d'un précipité jaune clair. L'analyse du précipité et celle de sa solution mère montrent que le métal alcalin est passé intégralement en solution. Par contre, le précipité renferme de l'ammonium; un groupement NH^4 s'est substitué à un atome de K ou Na.

L'ammonium est dosé dans le précipité par la méthode du microkjeldahl. On trouve pour une analyse qui peut être considérée comme type :

UO^2	As	NH^4	$\frac{UO^2}{As}$	$\frac{As}{NH^4}$
644,2 mg.	177,0	42,1	3,64	4,20

Le nombre théorique pour le rapport $1As/1NH^4$ est 4,15. Le produit étudié est donc de l'arsénite neutre d'uranyle et d'ammonium sensiblement pur : $AsO^3UO^2(NH^4)$. Ce composé se forme aussi par action de l'acétate d'uranyle sur l'arsénite d'ammonium.

ARSENITE NEUTRE D'URANYLE ET DE CUIVRE

L'arsénite de cuivre étant insoluble, on part d'une solution d'acide arsénieux qui est additionnée à une solution mixte d'acétate cuivrique, et d'acétate d'uranyle en excès. Le précipité jaune vert qui apparaît contient du cuivre et renferme 1 atome d'arsenic pour 1 groupement UO^2. Mais le rapport As/Cu est variable. Il se rapproche de 2,35, nombre correspondant au sel double $(AsO^3UO^2)^2Cu$ quand on opère en présence d'un gros excès d'acétate de cuivre.

L'arsénite double d'uranyle et de cuivre se forme par une réaction qui donne naissance à de l'acide acétique :

$$2AsO^3H^3 + 2(CH^3CO^2)^2UO^2 + (CH^3CO^2)^2Cu \rightarrow (AsO^3UO^2)^2CU + 6CH^3CO^2H$$

Il est logique d'admettre, en présence des observations antérieurement décrites, que l'arsénite neutre formé, qui est soluble dans l'acide acétique, se transforme, au moins partiellement, en arsénite acide d'uranyle, sel peu soluble dans l'acide acétique. Si c'est le cas, l'addition d'ammoniaque, en quantité au plus équivalente à l'acide acétique libéré doit conduire à l'arsénite neutre d'uranyle et de cuivre pur. Il en est bien ainsi. Voici des nombres :

	UO^2	As	Cu	$\frac{UO^2}{As}$	$\frac{As}{Cu}$
sans addition	221,3 mg	60,2	16,2	3,67	3,71
d'ammoniaque	296,3	81,4	27,7	3,64	2,93
avec addition	420,1	114,4	48,0	3,67	2,38
d'ammoniaque	451,7	125,1	53,1	3,61	2,36

Le cuivre contenu dans le précipité d'arsénite, est dosé par électrolyse. Pour cela, le produit est dissous dans l'acide sulfurique (1/1). Par addition d'ammoniaque,

à l'ébullition, il se forme un précipité jaune que nous avons identifié comme de l'arsénite double d'uranyle et d'ammonium. Le cuivre reste intégralement en solution. En opérant ainsi, le dosage est particulièrement facile.

Remarque. — Lors de la préparation de l'arsénite d'uranyle et de cuivre, l'ammoniaque utilisée pour avoir un corps pur doit être prise en quantité au plus équivalente à l'acide acétique libéré. Si l'ammoniaque est prise en excès, l'analyse du précipité montre que le rapport As/Cu dépasse 2,87, nombre théorique pour la formule $(AsO^3UO^2)^2Cu$. Cependant le précipité renferme toujours 1As pour $1UO^2$. Le groupement NH^4 se substitue donc partiellement au cuivre et le précipité est alors un mélange des deux composés : $AsO^3UO^2NH^4$ et $(AsO^3UO^2)^2Cu$.

En résumé, cette étude met en évidence :

1) la formation de l'orthoarsénite acide d'uranyle AsO^3HUO^2 par action de l'acétate d'uranyle sur l'acide arsénieux;

2) la formation d'orthoarsénite neutre du type AsO^3MUO^2 où M = Na, K, NH^4, Cu, à partir indifféremment des ortho ou métaarsénites. On n'obtient jamais de métaarsénite d'uranyle.

Tous ces composés sont nouveaux.

3) L'acide arsénieux se comporte comme un triacide dont la dernière acidité est difficile à mettre en jeu, ce qui est d'accord avec le point de vue actuel.

RESUME ET CONCLUSIONS

J'ai recherché les produits formés par action de l'acétate d'uranyle sur les acides orthophosphorique, orthoarsénique, phosphoreux, arsénieux, et sur les sels de ces acides solubles dans l'eau ou dans l'acide acétique.

L'intérêt de ce travail vient de l'absence de données cohérentes et sûres, dans ce domaine, fort peu étudié d'ailleurs par suite de la difficulté d'obtenir des produits bien définis.

Cette étude utilise d'une manière systématique des mesures de conductibilité électrique des solutions obtenues par addition progressive du réactif. Il y a toujours précipitation. Les courbes obtenues traduisent l'évolution de la résistance des solutions au cours de ces précipitations.

Les indications ainsi fournies, quant à l'existence de composés définis, sont toujours soumises à l'épreuve d'analyses.

Les précipités rencontrés sont souvent gélatineux et, par suite, il est impossible de les obtenir à l'état pur par les méthodes courantes de séparation. La centrifugation à grande vitesse (de 4.000 à 6.000 tours par minute) permet d'arriver à ce résultat.

Les points suivants ont été mis en évidence :

1) *Orthophosphates.* — L'action de l'acide orthophosphorique sur l'acétate d'uranyle conduit successivement au phosphate monoacide d'uranyle PO^4HUO^2

puis au phosphate neutre d'uranyle $(PO^4)^2(UO^2)^3$. Les deux sels qui précipitent hydratés, se distinguent essentiellement par leur solubilité dans l'eau; le sel neutre est pratiquement insoluble.

Si l'on utilise des solutions aqueuses d'orthophosphates mono, bi ou trimétalliques, au lieu d'acide orthophosphorique, l'orthophosphate monoacide d'uranyle ne se rencontre plus, contrairement à l'opinion courante. Les composés sont alors des orthophosphates neutres doubles, de formule générale : PO^4UO^2M (M représente les éléments Na, K, Ca et le groupement NH^4). Ils sont produits par une réaction de simple précipitation.

Tous les orthophosphates d'uranyle, simples ou doubles, sont solubles dans l'acide orthophosphorique avec formation d'ions complexes. Le complexe uranylphosphorique est notablement éloigné de l'état parfait. Par dilution de ses solutions phosphoriques, l'ion UO^{2++} apparaît, puis un précipité d'orthophosphate monoacide d'uranyle hydraté est abandonné.

Nous avons mis au point une méthode de dosage conductimétrique des orthophosphates, basée sur la précipitation par l'acétate d'uranyle d'un orthophosphate double d'uranyle et de métal alcalin. Ce nouveau dosage, utilisable même pour de petites quantités de phosphate, est rapide et exact.

2) *Orthoarséniates.* — J'ai mis en évidence un parallélisme étroit entre orthoarséniates et orthophosphates d'uranyle :

l'action de l'acétate d'uranyle sur l'acide orthoarsénique et les arséniates solubles dans l'eau ou dans l'acide acétique conduit successivement aux composés monoacide AsO^4HUO^2 et neutre $(AsO^4)^2(UO^2)^3$ dans le cas de l'acide, aux arséniates neutres du type AsO^4UO^2M dans le cas des sels (M = Na, K, NH^4, Ca, Cu);

il existe un uranylarséniate soluble, très éloigné de l'état parfait qui se décompose par dilution en donnant le sel acide AsO^4HUO^2;

les arséniates sont dosables par conductimétrie.

3) *Phosphites.* — L'action de l'acétate d'uranyle sur l'acide phosphoreux donne un seul composé : le phosphite neutre PO^3HUO^2, qui présente un aspect très différent suivant les conditions de préparation : masse gommeuse translucide et élastique qui durcit en cristallisant (phénomène rapide à l'air, lent au contact de la solution), si les deux réactifs sont mélangés rapidement, ou produit gélatineux si le mélange est fait lentement.

Le phosphite acide d'uranyle n'apparaît jamais.

On observe une réduction photochimique du phosphite neutre d'uranyle PO^3HUO^2 en phosphite neutre d'uranium tétravalent $(PO^3H)^2U$ en présence d'un excès d'acide phosphoreux. C'est un exemple de photolyse des sels d'uranyle qui ne nécessite pas la présence d'un corps organique oxydable.

4) *Arsénites.* — L'acide arsénieux donne, en réagissant sur l'acétate d'uranyle, l'orthoarsénite d'uranyle AsO^3HUO^2.

A partir des ortho, ou des métaarsénites, il se forme un orthoarsénite neutre du type AsO^3UO^2M (M = Na, K, NH^4, Cu), sel correspondant à l'acide orthoarsénieux AsO^3H^3, qui se comporte donc comme un triacide. En aucun cas, il n'apparaît de métaarsénite d'uranyle.

Tous les sels rencontrés précipitent hydratés.

A notre connaissance, les composés suivants n'ont jamais été signalés ni sous forme anhydre, ni sous forme hydratée :

$(PO^4)^2(UO^2)^3$	$(AsO^4)^2(UO^2)^3$	PO^3HUO^2	AsO^3HUO^2
	AsO^4UO^2Na		AsO^3NaUO^2
	$(AsO^4UO^2)^2Cu$		AsO^3KUO^2
			$AsO^3NH^4UO^2$
			$(AsO^3UO^2)^2Cu$

BIBLIOGRAPHIE

Les abréviations utilisées pour les périodiques sont celles de la [illegible] nombre indique le numéro du tome.

(1) L. Henry : Thèse Pharmacie, Strasbourg 1896.

(2) F. Ender : Z. Elektrochemie. 43 217 - 1937.

(3) S. F. Acree : J. Phys. Chem. 19 381 - 1915. J. Amer. Chem. Soc. 38 2836 1916.

(4) J. Livingstone et R. Morgan : J. Amer. Chem. Soc. 45 - 1682 — 1923; 48 - 1220 - 1926.

(5) G. Jones : J. Amer. Chem. Soc. 50 1049 1928; 51 - 2907 — 1929; 53 1207 1931.

(6) Th. Shedlowsky : J. Amer. Chem. Soc. 52 1793 1930.

(7) J. Harms : Z. Elektrochemie 41 730 1935.

(8) G. Pfleiderer : Z. Elektrochemie 19 935 1913.

(9) P. A. Thiessen : Z. Elektrochemie 30 473 1924.

(10) Lange : Z. physik. Chem. 177 — 217 1937.

(11) P. Lasseur, M. Jouaville, A. Dupaix, J. G. Marchal : Bulletin de l'Ass. des diplômés de Microbiologie, Nancy 1933.

(12) G. Werther : J. Prakt. Chem. 43 321 1848.

(13) H. Lienau : Inauguraldissertation : Berlin-Leipzig 1896.

(14) Schoep et Steinkhuler : Bull. Soc. Chim. Belge 31 136 - 1922.

(15) P. Pascal : Bull. Soc. Chim. (4) 13 1089 1913.

(16) A. Bergmann : J. Russ. Ges. 56 226 1925.

(17) J. G. Fairchild : Am. Mineral 14 265 - 1929.

(18) S. Palmqvist. [illegible] gar, Bd. 6, Nr. 7.

(19) A. Anatasiu et J. Veiculescu : Z. Anal. Chem. 102 - 344 1935.

(20) P. Dutoit : Bull. Soc. Chim. 7 — 1910; J. Chem. Phys. 8 1910.

(21) G. Pincus : J. Prakt. Chem. 76 — 104 — 1859.

(22) Lecomte : C. R. 29 — 55 — 1849.

(23) Lematte et Delacroix : Bull. Soc. Chim. Biol. 6 — 521 — 1924.

(24) L. Selva : Thèse — série U No. 111, Strasbourg 1935.

(25) E. Rimbach : Ber. 37 — 482 — 1904.

(26) C. Winkler : J. Prakt. Chem. 7 — 11 — 1873.

(27) O. Puller : Z. Anal. Chem. 10 — 41 — 1871.

(28) Kolthoff : Z. Anal. Chem. 60 — 399 — 1934.

(29) Rammelsberg : Pogg. Ann. 132 — 500 — 1867.

(30) A. Rosenheim et Gläser : Z. anorg. Chem. 153 — 130 — 1926.

(31) F. Mawrow : Z. anorg. Chem. 28 — 162 — 1901.

(32) J. Aloy et E. Rodier : Bull. Soc. Chem. 4e série. 31 — 246 — 1922.

(33) J. Aloy et A. Valdiguié : Bull Soc. Chim. 4e série, 37 — 1136 — 1925.

(34) Lobanow : Roeznicki Chemji 5 — 441 — 1925.

(35) F. Dienert et F. Willemaine : C. R. 199 — 1114 — 1934.

(36) C. Reichard : Ber. 27 — 1019 — 1894.

(37) A. Carnot : Traité d'analyses des substances minérales, t. III, p. 387, Paris 1904.

(38) A. Stavenhagen : J. Prakt. Chem. 51 — 6 — 1895.

(39) R. Certanescu et A. Mayer : Z. Phys. Chem. A — 160 — 309 — 1932.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION ET GENERALITES 9

CHAPITRE I^er. — *Orthophosphates d'uranyle* 12
Orthophosphate neutre d'uranyle 13
Orthophosphate monoacide d'uranyle 19
Complexes uranylphosphoriques 23
Orthophosphate neutre d'uranyle et de calcium 26
Orthophosphate neutre d'uranyle et d'ammonium.... 30
Orthophosphate neutre d'uranyle et de sodium ou de potassium 31
Dosage conductimétrique des phosphates 34

CHAPITRE II. — *Orthoarséniates d'uranyle* 40
Orthoarséniate neutre d'uranyle 41
Orthoarséniate monoacide d'uranyle 45
Complexes uranylarséniques 48
Arséniates neutres d'uranyle et de sodium, potassium ou ammonium 49
Arséniate double d'uranyle et de calcium 52
Arséniate de cuivre et d'uranyle 54
Dosage conductimétrique des arséniates 56

CHAPITRE III. — *Phosphite d'uranyle et phosphite d'uranium tétravalent* 59
Phosphite neutre d'uranyle 59
Complexe uranylphosphoreux 66
Phosphite d'uranium tétravalent 68

CHAPITRE IV. — *Arsénites d'uranyle* 77
Orthoarsénite acide d'uranyle 77
Orthoarsénite d'uranyle et de potassium ou de sodium 82
Arsénite neutre d'uranyle et d'ammonium 87
Arsénite neutre d'uranyle et de cuivre 88

RESUME ET CONCLUSIONS 90

BIBLIOGRAPHIE 94

SECONDE THESE

Proposition donnée par la Faculté :

Le mécanisme de la mobilisation de l'hydrogène dans les oxydations et réductions.

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 12 Octobre 1937,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. DANJON.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 14 Octobre 1937,
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
J. DRESCH.